

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2 0 0 4 年 1 1 月 2 6 日

出 願 番 号
Application Number: 特 願 2 0 0 4 - 3 4 2 7 1 7

パリ条約による外国への出願
に用いる優先権の主張の基礎
となる出願の国コードと出願
番号

The country code and number
of your priority application,
to be used for filing abroad
under the Paris Convention, is

J P 2 0 0 4 - 3 4 2 7 1 7

出 願 人
Applicant(s): 株式会社半導体エネルギー研究所

2 0 0 5 年 1 2 月 1 4 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office.

中 嶋



BEST AVAILABLE COPY

【官 公 司】	特 許 願
【整理番号】	P008342
【提出日】	平成16年11月26日
【あて先】	特許庁長官 殿
【発明者】	
【住所又は居所】	神奈川県厚木市長谷3 9 8 番地 株式会社半導体エネルギー研究所内
【氏名】	山縣 祥子
【発明者】	
【住所又は居所】	神奈川県厚木市長谷3 9 8 番地 株式会社半導体エネルギー研究所内
【氏名】	小島 久味
【発明者】	
【住所又は居所】	神奈川県厚木市長谷3 9 8 番地 株式会社半導体エネルギー研究所内
【氏名】	瀬尾 哲史
【発明者】	
【住所又は居所】	神奈川県厚木市長谷3 9 8 番地 株式会社半導体エネルギー研究所内
【氏名】	野村 亮二
【発明者】	
【住所又は居所】	神奈川県厚木市長谷3 9 8 番地 株式会社半導体エネルギー研究所内
【氏名】	熊木 大介
【発明者】	
【住所又は居所】	神奈川県厚木市長谷3 9 8 番地 株式会社半導体エネルギー研究所内
【氏名】	池田 寿雄
【発明者】	
【住所又は居所】	神奈川県厚木市長谷3 9 8 番地 株式会社半導体エネルギー研究所内
【氏名】	坂田 淳一郎
【特許出願人】	
【識別番号】	000153878
【氏名又は名称】	株式会社半導体エネルギー研究所
【代表者】	山崎 舜平
【手数料の表示】	
【予納台帳番号】	002543
【納付金額】	16,000円
【提出物件の目録】	
【物件名】	特許請求の範囲 1
【物件名】	明細書 1
【物件名】	図面 1
【物件名】	要約書 1

【請求項 1】

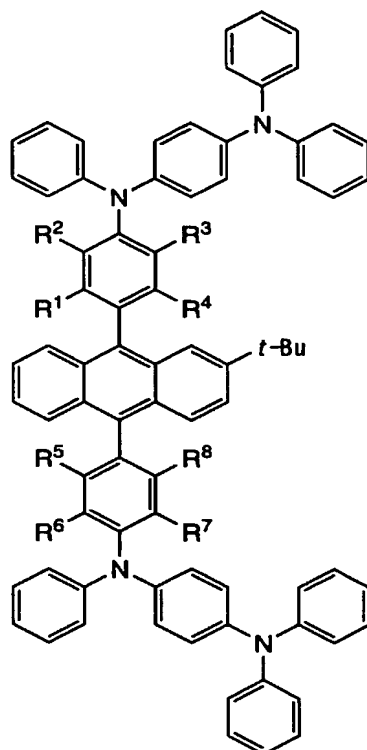
第 1 の電極と第 2 の電極との間に、

一般式 (1) または一般式 (2) で表されるアントラセン誘導体と、前記アントラセン誘導体に対し電子受容性を示す物質とを含む層と、

発光物質を含む層と、

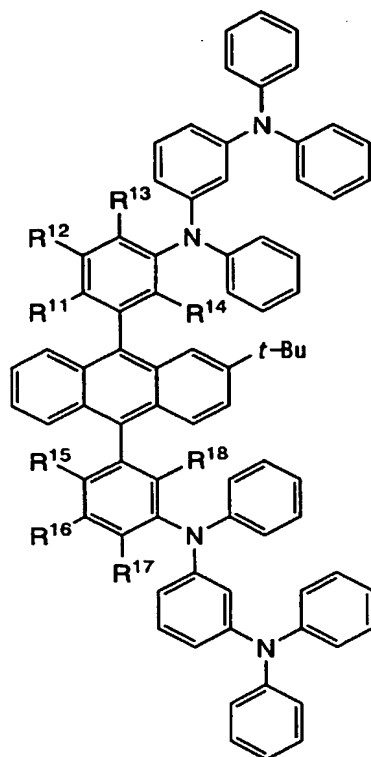
を有することを特徴とする発光素子。

【化 0 1】



(1)

(式中、 $R^1 \sim R^8$ は、それぞれ独立、または、 R^1 と R^2 、 R^3 と R^4 、 R^5 と R^6 、 R^7 と R^8 とがそれぞれ結合して芳香環を形成する。 $R^1 \sim R^8$ がそれぞれ独立であるとき、 $R^1 \sim R^8$ は、水素または炭素数 1 ～ 4 のアルキル基のいずれかを表す。なお、 R^1 と R^2 の結合と、 R^3 と R^4 の結合と、 R^5 と R^6 の結合と、 R^7 と R^8 の結合とは、それぞれ独立している。)



(2)

(式中、 $R^{11} \sim R^{18}$ は、それぞれ独立、または、 R^{11} と R^{12} 、 R^{12} と R^{13} 、 R^{15} と R^{16} 、 R^{16} と R^{17} とがそれぞれ結合して芳香環を形成する。 $R^{11} \sim R^{18}$ がそれぞれ独立であるとき、 $R^{11} \sim R^{18}$ は、水素または炭素数1～4のアルキル基のいずれかを表す。なお、 R^{11} と R^{12} の結合と、 R^{12} と R^{13} の結合と、 R^{15} と R^{16} の結合と、 R^{16} と R^{17} の結合とは、それぞれ独立している。)

【請求項2】

前記物質は、モリブデン酸化物、バナジウム酸化物、ルテニウム酸化物及びレニウム酸化物から選ばれる少なくとも一の金属酸化物であることを特徴とする請求項1に記載の発光素子。

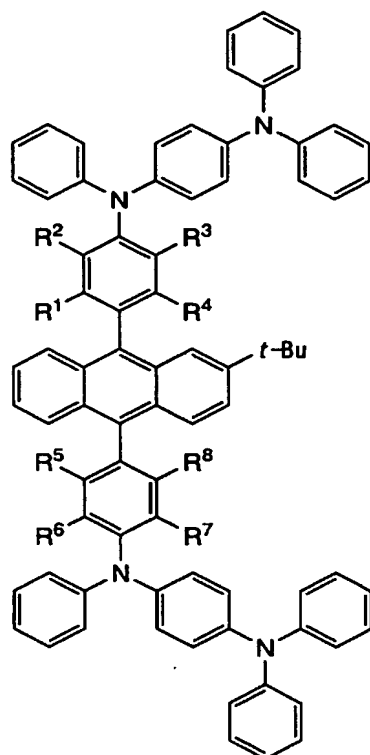
【請求項3】

第1の電極と第2の電極との間に、
第1の層と、第2の層と、第3の層と
を有し、

前記第1の層は、一般式(1)または一般式(2)で表されるアントラセン誘導体と、
前記アントラセン誘導体に対し電子受容性を示す第1の物質とを含み、

前記第2の層は、発光物質を含み、

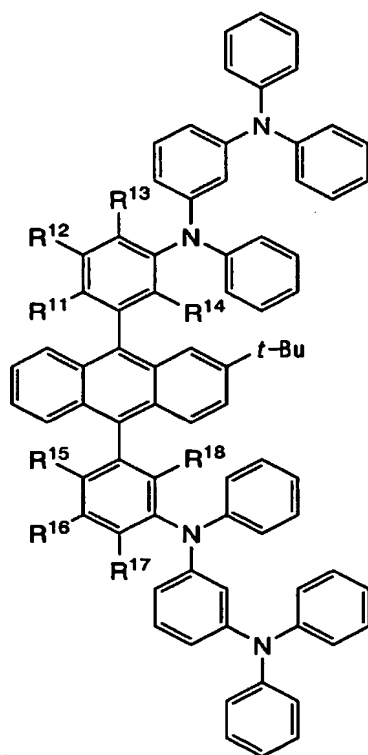
前記第3の層は、 $1 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 以上の電子移動度を有する第2の物質と、前記物質に対し電子供与性を示す第3の物質とを含む
ことを特徴とする発光素子。



(1)

(式中、R¹~R⁸は、それぞれ独立、または、R¹とR²、R³とR⁴、R⁵とR⁶、R⁷とR⁸とかそれぞれ結合して芳香環を形成する。R¹~R⁸がそれぞれ独立であるとき、R¹~R⁸は、水素または炭素数1~4のアルキル基のいずれかを表す。なお、R¹とR²の結合と、R³とR⁴の結合と、R⁵とR⁶の結合と、R⁷とR⁸の結合とは、それぞれ独立している。)

【化04】



(2)

(式中、 $R^{11} \sim R^{18}$ は、それぞれ独立、または、 R^{11} と R^{12} 、 R^{13} と R^{14} 、 R^{15} と R^{16} 、 R^{17} と R^{18} とがそれぞれ結合して芳香環を形成する。 $R^{11} \sim R^{18}$ がそれぞれ独立であるとき、 $R^{11} \sim R^{18}$ は、水素または炭素数1～4のアルキル基のいずれかを表す。なお、 R^{11} と R^{12} の結合と、 R^{12} と R^{13} の結合と、 R^{15} と R^{16} の結合と、 R^{16} と R^{17} の結合とは、それぞれ独立している。)

【請求項4】

前記第1の物質は、モリブデン酸化物、バナジウム酸化物、ルテニウム酸化物及びレニウム酸化物から選ばれる少なくとも一の物質であり、

前記第3の物質は、リチウム酸化物、カルシウム酸化物、ナトリウム酸化物、カリウム酸化物、マグネシウム酸化物、フッ化リチウム、フッ化セシウム、フッ化カルシウムから選ばれる少なくとも一の物質である

ことを特徴とする請求項3に記載の発光素子。

【請求項5】

第1の電極と第2の電極との間に、

第1の層と、第2の層と、第3の層と

を有し、

前記第1の層は、一般式(1)または一般式(2)で表されるアントラセン誘導体と、前記アントラセン誘導体に対し電子受容性を示す第1の物質とを含み、

前記第2の層は、 $1 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 以上の電子移動度を有する第2の物質と、前記第2の物質に対し電子供与性を示す第3の物質とを含み、

前記第3の層は、発光物質を含み、

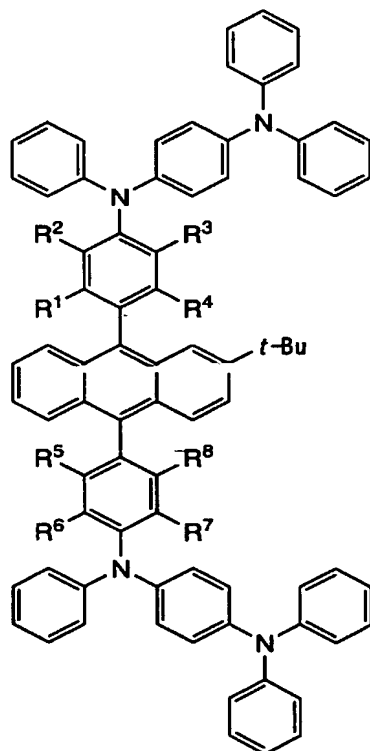
前記第1の層は前記第2の層よりも第1の電極側に設けられ、

前記第3の層は前記第2の層よりも第2の電極側に設けられ、

前記第2の層と前記第3の層とは、前記第1の電極の電位が前記第2の電極の電位よりも低くなるように電圧を印加したときに、前記第2の層から前記第3の層へ電子が注入されるように接合されている

ことを特徴とする発光素子。

【化05】

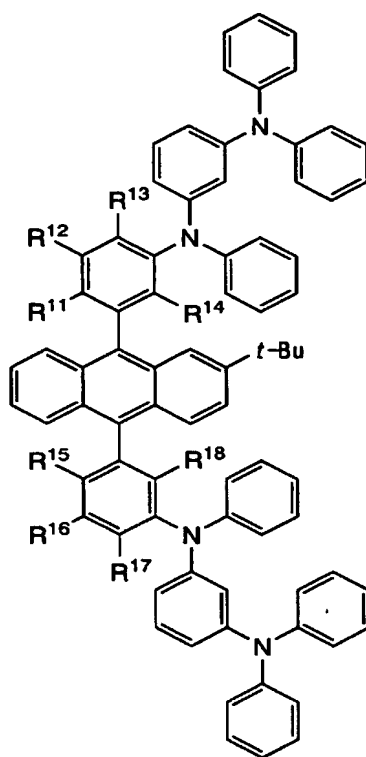


(1)

(式中、 $R^1 \sim R^8$ は、それぞれ独立、または、 R^1 と R^2 、 R^3 と R^4 、 R^5 と R^6 、 R^7 と

R¹とR²がそれぞれ結合して芳香環を形成する。R¹とR²がそれぞれ独立であること、R³とR⁴がそれぞれ独立であること、R⁵とR⁶がそれぞれ独立であること、R⁷とR⁸がそれぞれ独立であること、R¹とR²の結合と、R³とR⁴の結合と、R⁵とR⁶の結合と、R⁷とR⁸の結合とは、それぞれ独立している。）

【化06】



(2)

(式中、R¹¹～R¹⁸は、それぞれ独立、または、R¹¹とR¹²、R¹²とR¹³、R¹⁵とR¹⁶、R¹⁶とR¹⁷とがそれぞれ結合して芳香環を形成する。R¹¹～R¹⁸がそれぞれ独立であるとき、R¹¹～R¹⁸は、水素または炭素数1～4のアルキル基のいずれかを表す。なお、R¹¹とR¹²の結合と、R¹²とR¹³の結合と、R¹⁵とR¹⁶の結合と、R¹⁶とR¹⁷の結合とは、それぞれ独立している。)

【請求項6】

第1の電極と第2の電極との間に、
第1の層と、第2の層と、第3の層と
を有し、

前記第1の層は、一般式(1)または一般式(2)で表されるアントラセン誘導体と、
前記アントラセン誘導体に対し電子受容性を示す第1の物質とを含み、

前記第2の層は、 $1 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 以上の電子移動度を有する第2の物質と、前
記第2の物質に対し電子供与性を示す第3の物質とを含み、

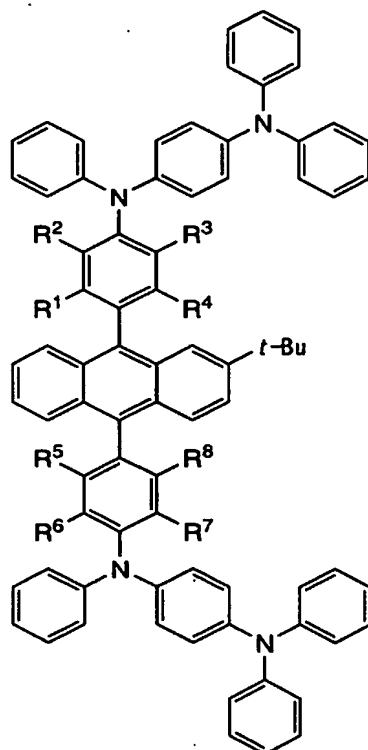
前記第3の層は、電子輸送層と、発光層と、正孔輸送層と、正孔発生層とを含み、

前記第1の層は前記第2の層よりも第1の電極側に設けられ、

前記第3の層は前記第2の層よりも第2の電極側に設けられ、

前記第2の層と前記電子輸送層とは接している

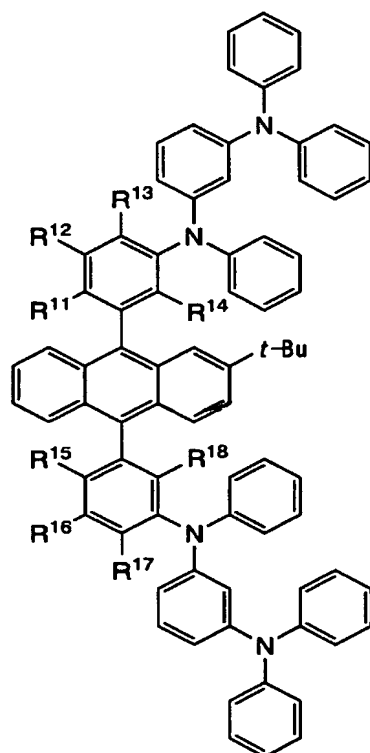
ことを特徴とする発光素子。



(1)

(式中、 $R^1 \sim R^8$ は、それぞれ独立、または、 R^1 と R^2 、 R^3 と R^4 、 R^5 と R^6 、 R^7 と R^8 とがそれぞれ結合して芳香環を形成する。 $R^1 \sim R^8$ がそれぞれ独立であるとき、 $R^1 \sim R^8$ は、水素または炭素数1～4のアルキル基のいずれかを表す。なお、 R^1 と R^2 の結合と、 R^3 と R^4 の結合と、 R^5 と R^6 の結合と、 R^7 と R^8 の結合とは、それぞれ独立している。)

【化 0 8】



(2)

(R¹¹、R¹²、R¹³、R¹⁴は、それぞれ独立、または、R¹¹とR¹²、R¹²とR¹³、R¹³とR¹⁴、R¹¹とR¹³、R¹¹とR¹⁴、R¹²とR¹⁴、R¹¹とR¹²とR¹³とR¹⁴がそれぞれ結合して芳香環を形成する。R¹¹～R¹⁸がそれぞれ独立であるとき、R¹¹～R¹⁸は、水素または炭素数1～4のアルキル基のいずれかを表す。なお、R¹¹とR¹²の結合と、R¹²とR¹³の結合と、R¹⁵とR¹⁶の結合と、R¹⁶とR¹⁷の結合とは、それぞれ独立している。)

【請求項7】

前記第1の物質は、モリブデン酸化物、バナジウム酸化物、ルテニウム酸化物、及びレニウム酸化物から選ばれる少なくとも一の金属酸化物であり、

前記第3の物質は、リチウム酸化物、カルシウム酸化物、ナトリウム酸化物、カリウム酸化物、マグネシウム酸化物、フッ化リチウム、フッ化セシウム、フッ化カルシウムから選ばれる少なくとも一の物質である

ことを特徴とする請求項5または請求項6に記載の発光素子。

【請求項8】

請求項1乃至請求項7のいずれか一項に記載の発光素子を画素若しくは光源として用いていることを特徴とする発光装置。

【請求項9】

請求項8に記載の発光装置を表示部に用いていることを特徴とする電子機器。

【発明の名称】 発光素子、発光装置及び電子機器

【技術分野】

【0001】

本発明は一对の電極間に発光物質を含む層を有する発光素子に関し、特に層の構成に関する。

【背景技術】

【0002】

一对の電極間に発光物質を含む層を有する発光素子は、画素または光源等として用いられ、表示装置または照明装置等の発光装置に設けられている。このような発光装置において、発光素子の信頼性は、発光装置の性能と密接に関わっている。例えば、発光素子の電極間で短絡が生じると、表示画像が乱れたり、または十分な光量の光を照らすことが出来なくなる。

【0003】

その為、近年、素子不良が少なく、長期間、安定に発光することのできる発光素子の開発が進められている。例えば、特許文献1では、モリブデン酸化物等の仕事関数の高い金属酸化物を陽極に用いることによって、低い駆動電圧で動作する発光素子を作製する技術について開示している。また、長寿命化する効果も得ている。

【0004】

しかし、モリブデン酸化物は結晶化し易く、特許文献1に記載の技術では、結晶化に起因した発光素子の動作不良を十分に低減することができない。また、動作不良の原因は、発光素子の寿命に依るものの他、短絡等によっても生じるため、これらに対する対策も必要となってくる。

【特許文献1】 特開平9-63771号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

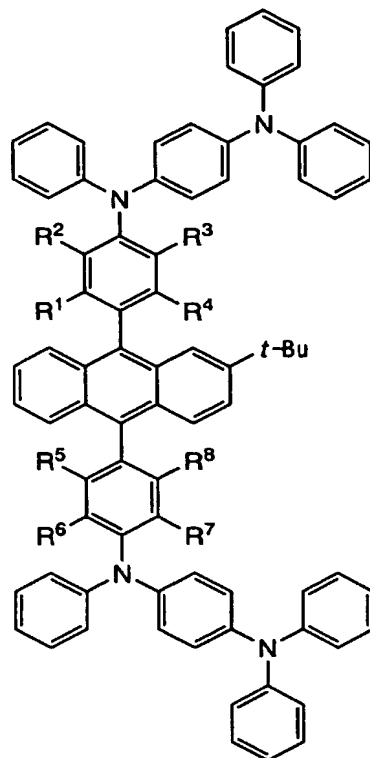
本発明は、化合物の酸化及び結晶化に起因した動作不良を低減できる発光素子を提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明の実施に用いられるアントラセン誘導体は、下記一般式(1)または下記一般式(2)で表される。

【0007】

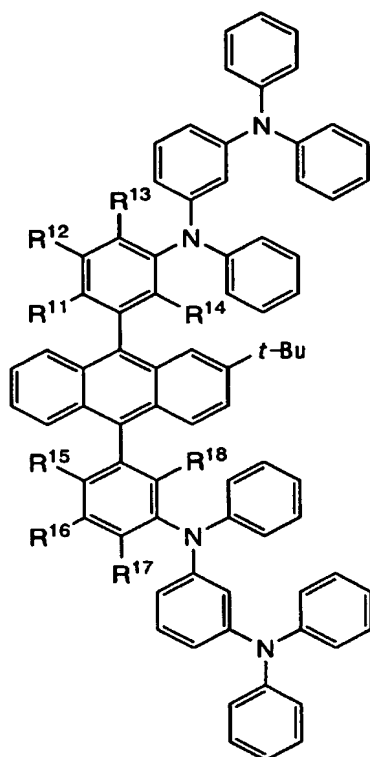


(1)

【 0 0 0 8 】

一般式(1)において、R¹～R⁸は、それぞれ独立、または、R¹とR²、R³とR⁴、R⁵とR⁶、R⁷とR⁸とかそれぞれ結合して芳香環を形成する。R¹～R⁸がそれぞれ独立であるとき、R¹～R⁸は、水素または炭素数1～4のアルキル基のいずれかを表す。なお、R¹とR²の結合と、R³とR⁴の結合と、R⁵とR⁶の結合と、R⁷とR⁸の結合とは、それぞれ独立している。

【 0 0 0 9 】



(2)

【0010】

一般式(2)において、 $R^{11} \sim R^{18}$ は、それぞれ独立、または、 R^{11} と R^{12} 、 R^{12} と R^{13} 、 R^{15} と R^{16} 、 R^{16} と R^{17} とかそれぞれ結合して芳香環を形成する。 $R^{11} \sim R^{18}$ がそれぞれ独立であるとき、 $R^{11} \sim R^{18}$ は、水素または炭素数1～4のアルキル基のいずれかを表す。なお、 R^{11} と R^{12} の結合と、 R^{12} と R^{13} の結合と、 R^{15} と R^{16} の結合と、 R^{16} と R^{17} の結合とは、それぞれ独立している。

【0011】

本発明の発光素子の一は、第1の電極と第2の電極との間に正孔を発生する層を有する。正孔を発生する層は、一般式(1)または一般式(2)で表されるアントラセン誘導体と、金属酸化物とを含む。

【0012】

本発明の発光素子の一は、第1の電極と第2の電極との間に正孔を発生する層と、発光物質を含む層とを有する。ここで、正孔を発生する層は、一般式(1)または一般式(2)で表されるアントラセン誘導体と、金属酸化物とを含む。金属酸化物は、一般式(1)または一般式(2)で表されるアントラセン誘導体に対し電子受容性を示す。発光物質を含む層は、単層であっても多層であってもよい。また、多層である場合には、少なくとも一層に発光物質が含まれていればよい。

【0013】

本発明の発光素子の一は、第1の電極と第2の電極との間に正孔を発生する層と、発光物質を含む層と、電子を発生する層とを有する。正孔を発生する層は、発光物質を含む層と第1の電極との間に設けられている。また、電子を発生する層は発光物質を含む層と第2の電極との間に設けられている。ここで、正孔を発生する層は、一般式(1)または一般式(2)で表されるアントラセン誘導体と、金属酸化物とを含む。金属酸化物は、一般式(1)または一般式(2)で表されるアントラセン誘導体に対し電子受容性を示す。発光物質を含む層は、単層であっても多層であってもよい。また、多層である場合には、少なくとも一層に発光物質が含まれていればよい。

【0014】

本発明の発光素子の一は、第1の電極と第2の電極との間に、第1の層と、第2の層と、第3の層とを有する。第1の層は正孔を発生する層であり、第2の層は電子を発生する層である。また、第3の層は、発光物質を含む層である。第1の層は第2の層よりも第1の電極側に設けられており、第3の層は第2の層よりも第2の電極側に設けられている。第1の層は、一般式(1)または一般式(2)で表されるアントラセン誘導体と、金属酸化物とを含む。金属酸化物は、一般式(1)または一般式(2)で表されるアントラセン誘導体に対し電子受容性を示す。また、第2の層と第3の層とは、第1の電極における電位が第2の電極における電位よりも低くなるように電圧を印加したときに第2の層から第3の層へ電子が注入されるように接合されている。発光物質を含む層は、単層であっても多層であってもよい。また、多層である場合には、少なくとも一層に発光物質が含まれていればよい。

【0015】

本発明の発光装置の一は、上記に述べた発光素子のいずれかを画素もしくは光源として用いたものである。

【0016】

本発明の電子機器の一は、上記に述べた発光素子のいずれかを画素として用いた発光装置を表示部に用いたものである。

【0017】

本発明の電子機器の一は、上記に述べた発光素子のいずれかを光源として用いた発光装置を照明部に用いたものである。

【発明の効果】

【0018】

本発明の実施に用いるアントラセン誘導体は酸化反応の繰り返しに耐性を有する為、本発明を実施することによって、酸化反応に起因した動作不良の少ない発光素子を得ることができる。また、本発明の実施に用いるアントラセン誘導体と金属酸化物とを混合した層は結晶化し難い為、本発明を実施することによって、正孔発生層の結晶化に起因した動作不良の少ない発光素子を得ることができる。

【0019】

本発明の実施に用いる発光素子は酸化反応及び結晶化に起因した動作不良が少ない為、本発明を実施することによって発光素子の欠陥に起因した表示不良等の少ない発光装置を得ることができる。

【0020】

本発明の実施に用いる発光装置は、酸化反応及び結晶化に起因した動作不良が少ない発光素子を用いているため、発光素子の動作不良に起因した表示不良等が少ない。その為、本発明を実施することによって発光装置における表示不良に起因した画像の誤認が少なく、表示画像を通して利用者に正確な情報を伝達することができる電子機器を得ることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0021】

以下、本発明の一態様について説明する。但し、本発明は多くの異なる態様で実施することが可能であり、本発明の趣旨及びその範囲から逸脱することなくその形態及び詳細を様々に変更し得ることは当業者であれば容易に理解される。従って、本形態の記載内容に限定して解釈されるものではない。

【0022】

(実施の形態1)

本発明の発光素子の一態様について図1を用いて説明する。

【0023】

図1には、第1の電極101と第2の電極102との間に正孔発生層111を有する発光素子が示されている。正孔発生層111と第2の電極102との間には、正孔輸送層112、発光層113、電子輸送層114、電子発生層115が設けられている。第1の電

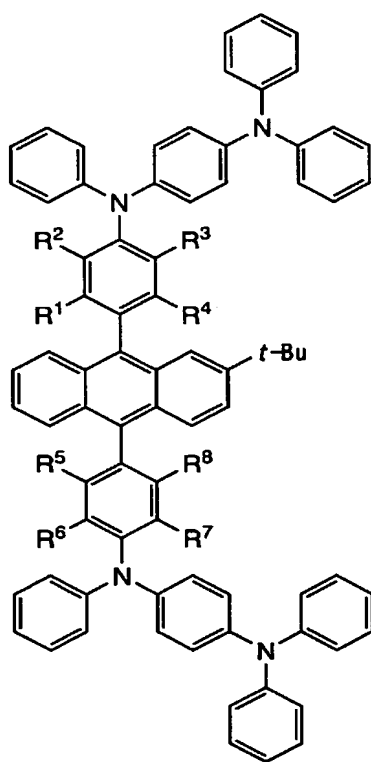
電極 101 の電位が第 2 の電極 102 の電位よりも高くなるように第 1 の電極 101 と第 2 の電極 102 とに電圧を印加したとき、発光層 113 には、第 1 の電極 101 側から正孔が注入され、第 2 の電極 102 側から電子が注入される。そして、発光層 113 に注入された正孔と電子とは再結合する。発光層 113 には発光物質が含まれており、再結合によって生成された励起エネルギーによって発光物質は励起状態となる。励起状態となった発光物質は、基底状態に戻るときに発光する。

【0024】

正孔発生層 111 は、一般式 (1) または一般式 (2) で表されるアントラセン誘導体と、そのアントラセン誘導体に対し電子受容性を示す物質とを混合して形成された層である。このように一般式 (1) または一般式 (2) で表されるアントラセン誘導体を用いることで、酸化反応に起因した素子不良が少なく、長期間、安定に動作する発光素子を得ることができる。これは、一般式 (1) または一般式 (2) で表されるアントラセン誘導体が酸化反応の繰り返しに対する耐性に優れたものであり、正孔発生層 111 において酸化反応が生じても、正孔発生層 111 の質の変化は生じ難い為である。

【0025】

【化 03】

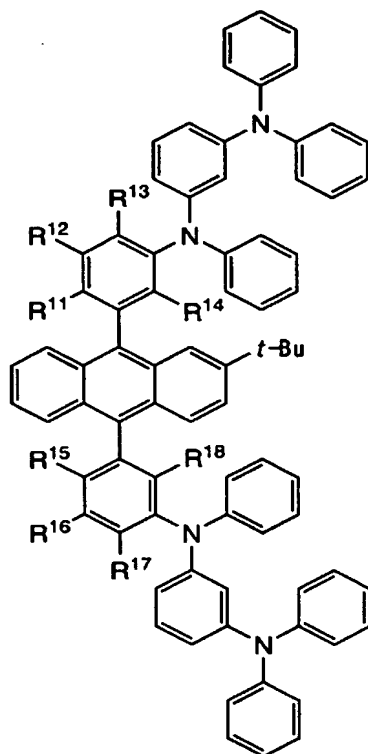


(1)

【0026】

一般式 (1) において、 $R^1 \sim R^8$ は、それぞれ独立、または、 R^1 と R^2 、 R^3 と R^4 、 R^5 と R^6 、 R^7 と R^8 とがそれぞれ結合して芳香環を形成する。 $R^1 \sim R^8$ がそれぞれ独立であるとき、 $R^1 \sim R^8$ は、水素または炭素数 1 ～ 4 のアルキル基のいずれかを表す。なお、 R^1 と R^2 の結合と、 R^3 と R^4 の結合と、 R^5 と R^6 の結合と、 R^7 と R^8 の結合とは、それぞれ独立している。

【0027】



(2)

【0028】

一般式(2)において、 $R^{11} \sim R^{18}$ は、それぞれ独立、または、 R^{11} と R^{12} 、 R^{12} と R^{13} 、 R^{15} と R^{16} 、 R^{16} と R^{17} とがそれぞれ結合して芳香環を形成する。 $R^{11} \sim R^{18}$ がそれぞれ独立であるとき、 $R^{11} \sim R^{18}$ は、水素または炭素数1～4のアルキル基のいずれかを表す。なお、 R^{11} と R^{12} の結合と、 R^{12} と R^{13} の結合と、 R^{15} と R^{16} の結合と、 R^{16} と R^{17} の結合とは、それぞれ独立している。

【0029】

なお、一般式(1)または一般式(2)で表されるアントラセン誘導体の中でも特に $1 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ の正孔移動度を有するアントラセン誘導体を用いることが好ましい。また、一般式(1)または一般式(2)で表されるアントラセン誘導体に対して電子受容性を示す物質は、一般式(1)または一般式(2)で表されるアントラセン誘導体に対して、モル比の値が0.5～2(=電子受容性を示す物質/アントラセン誘導体)となるように含まれていることが好ましい。また、電子受容性を示す物質について特に限定はないが、モリブデン酸化物、バナジウム酸化物、ルテニウム酸化物、レニウム酸化物等から選ばれる少なくとも一の金属酸化物を用いることが好ましい。但し、この他、チタン酸化物、クロム酸化物、ジルコニウム酸化物、ハフニウム酸化物、タンタル酸化物、タングステン酸化物、銅酸化物等の金属酸化物を用いても構わない。これらの金属酸化物と組み合わせることで、正孔発生層111の結晶化を抑制することができ、結晶化に起因した素子の動作不良を低減することができる。なお、金属酸化物の他、金属窒化物、金属酸化窒化物等も電子受容性を示すのであれば用いても構わない。このような構成の正孔発生層111において、一般式(1)または一般式(2)で表されるアントラセン誘導体は、電子受容性を示す物質によって電子を奪われる。つまり一般式(1)または一般式(2)で表されるアントラセン誘導体は酸化され、そして正孔が発生する。

【0030】

また、発光層113は、発光物質を含んでいる。ここで、発光物質とは、発光効率が良好で、所望の波長の発光をし得る物質である。発光層113は、発光物質のみから形成された層であってもよいが、濃度消光を生じる場合は、発光物質の有するエネルギーギャップ

ノボリモハといエテルマアアソフを有する物質がなる層中に、光の物質が分散するように混合された層であることが好ましい。発光層 113 に発光物質を分散して含ませることで、発光が濃度に起因して消光してしまうことを防ぐことができる。ここで、エネルギーギャップとは LUMO 準位と HOMO 準位との間のエネルギーギャップをいう。

【0031】

発光物質について特に限定はなく、発光効率が良好で、所望の発光波長の発光をし得る物質を用いればよい。例えば、赤色系の発光を得たいときには、4-ジシアノメチレン-2-イソプロピル-6-[2-(1, 1, 7, 7-テトラメチルジユロリジン-9-イル)エテニル]-4H-ピラン (略称: DCJT I)、4-ジシアノメチレン-2-メチル-6-[2-(1, 1, 7, 7-テトラメチルジユロリジン-9-イル)エテニル]-4H-ピラン (略称: DCJT)、4-ジシアノメチレン-2-tert-ブチル-6-[2-(1, 1, 7, 7-テトラメチルジユロリジン-9-イル)エテニル]-4H-ピラン (略称: DCJT B) やベリフランテン、2, 5-ジシアノ-1, 4-ビス[2-(10-メトキシ-1, 1, 7, 7-テトラメチルジユロリジン-9-イル)エテニル]ベンゼン等、600 nm から 680 nm に発光スペクトルのピークを有する発光を呈する物質を発光物質として用いることができる。また緑色系の発光を得たいときは、N, N'-ジメチルキナクリドン (略称: DMQd)、クマリン 6 やクマリン 545 T、トリス(8-キノリノラト)アルミニウム (略称: Alq₃) 等、500 nm から 550 nm に発光スペクトルのピークを有する発光を呈する物質を発光物質として用いることができる。また、青色系の発光を得たいときは、9, 10-ビス(2-ナフチル)-tert-ブチルアントラセン (略称: t-BuDNA)、9, 9'-ビアントリル、9, 10-ジフェニルアントラセン (略称: DPA)、9, 10-ビス(2-ナフチル)アントラセン (略称: DNA)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)-4-フェニルフェノラト-ガリウム (略称: BGaq)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)-4-フェニルフェノラト-アルミニウム (略称: BA1q) 等、420 nm から 500 nm に発光スペクトルのピークを有する発光を呈する物質を発光物質として用いることができる。以上のように、蛍光を発光する物質の他、ビス[2-(3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル)ピリジナト-N, C^{2'}]イリジウム (III) ピコリナート (略称: Ir(CF₃ppy)₂(pic))、ビス[2-(4, 6-ジフルオロフェニル)ピリジナト-N, C^{2'}]イリジウム (III) アセチルアセトナート (略称: FIr(acac))、ビス[2-(4, 6-ジフルオロフェニル)ピリジナト-N, C^{2'}]イリジウム (III) ピコリナート (略称: FIr(pic))、トリス(2-フェニルピリジナト-N, C^{2'})イリジウム (略称: Ir(ppy)₃) 等の燐光を発光する物質も発光物質として用いることができる。

【0032】

また、発光物質と共に発光層 113 に含まれ、発光物質を分散状態にするために用いられる物質について特に限定はなく、発光物質として用いる物質のエネルギーギャップ等を勘案して適宜選択すればよい。例えば、9, 10-ジ(2-ナフチル)-2-tert-ブチルアントラセン (略称: t-BuDNA) 等のアントラセン誘導体、または 4, 4'-ビス(N-カルバゾリル)ピフェニル (略称: CBP) 等のカルバゾール誘導体、2, 3-ビス(4-ジフェニルアミノフェニル)キノキサリン (略称: TP AQn)、2, 3-ビス{4-[N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ]フェニル}ジベンゾ[f, h]キノキサリン (略称: NP ADiBzQn) 等のキノキサリン誘導体の他、ビス[2-(2-ヒドロキシフェニル)ピリジナト]亜鉛 (略称: Znpp₂)、ビス[2-(2-ヒドロキシフェニル)ベンゾオキサゾラト]亜鉛 (略称: ZnBOX) 等の金属錯体等を発光物質と共に用いることができる。

【0033】

正孔輸送層 112 は、正孔を輸送する機能を有する層であり、本形態の発光素子においては、正孔発生層 111 から発光層 113 へ正孔を輸送する機能を有する。正孔輸送層 112 を設けることによって、正孔発生層 111 と発光層 113 との距離を離すことができ

、その結果、正孔輸送層 1 1 1 に含まれている金属に起因して発光が消光することを防ぐことができる。正孔輸送層は、正孔輸送性の高い物質を用いて形成することが好ましく、特に $1 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 以上の正孔移動度を有する物質を用いて形成することが好ましい。なお、正孔輸送性の高い物質とは、電子よりも正孔の移動度が高く、電子の移動度に対する正孔の移動度の比の値（＝正孔移動度／電子移動度）が 100 よりも大きい物質をいう。正孔輸送層 1 1 2 を形成するのに用いることができる物質の具体例としては、4, 4'-ビス[N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ]ビフェニル（略称：NPB）、4, 4'-ビス[N-(3-メチルフェニル)-N-フェニルアミノ]ビフェニル（略称：TPD）、4, 4', 4'-トリス(N, N-ジフェニルアミノ)トリフェニルアミン（略称：TDATA）、4, 4', 4'-トリス[N-(3-メチルフェニル)-N-フェニルアミノ]トリフェニルアミン（略称：MTDATA）、4, 4'-ビス{N-[4-(N, N-ジメチルアミノ)フェニル]-N-フェニルアミノ}ビフェニル（略称：DNTPD）、1, 3, 5-トリス[N, N-ジ(m-トリル)アミノ]ベンゼン（略称：m-MTDAB）、4, 4', 4'-トリス(N-カルバゾリル)トリフェニルアミン（略称：TCFA）、フタロシアニン（略称：H₂Pc）、銅フタロシアニン（略称：CuPc）、バナジルフタロシアニン（略称：VOPc）等が挙げられる。

【0034】

電子輸送層 1 1 4 は、電子を輸送する機能を有する層であり、本形態の発光素子においては、電子発生層 1 1 5 から発光層 1 1 3 へ電子を輸送する機能を有する。電子輸送層 1 1 4 を設けることによって、第 2 の電極 1 0 2 と発光層 1 1 3 との距離を離すことができ、その結果、第 2 の電極 1 0 2 に含まれている金属に起因して発光が消光することを防ぐことができる。電子輸送層は、電子輸送性の高い物質を用いて形成することが好ましく、特に $1 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 以上の電子移動度を有する物質を用いて形成することが好ましい。なお、電子輸送性の高い物質とは、正孔よりも電子の移動度が高く、正孔の移動度に対する電子の移動度の比の値（＝電子移動度／正孔移動度）が 100 よりも大きい物質をいう。電子輸送層 1 1 4 を形成するのに用いることができる物質の具体例としては、トリス(8-キノリノラト)アルミニウム（略称：Alq₃）、トリス(4-メチル-8-キノリノラト)アルミニウム（略称：Almq₃）、ビス(10-ヒドロキシベンゾ[h]-キノリノラト)ベリリウム（略称：BeBq₂）、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)-4-フェニルフェノラト-アルミニウム（略称：BALq）、ビス[2-(2-ヒドロキシフェニル)ベンゾオキサゾール]亜鉛（略称：Zn(BOX)₂）、ビス[2-(2-ヒドロキシフェニル)ベンゾチアゾール]亜鉛（略称：Zn(BTZ)₂）等の金属錯体の他、2-(4-ビフェニル)-5-(4-tert-ブチルフェニル)-1, 3, 4-オキサジアゾール（略称：PBD）、1, 3-ビス[5-(p-tert-ブチルフェニル)-1, 3, 4-オキサジアゾール-2-イル]ベンゼン（略称：OXD-7）、3-(4-tert-ブチルフェニル)-4-フェニル-5-(4-ビフェニル)-1, 2, 4-トリアゾール（略称：TAZ）、3-(4-tert-ブチルフェニル)-4-(4-メチルフェニル)-5-(4-ビフェニル)-1, 2, 4-トリアゾール（略称：p-EtTAZ）、バソフェナントロリン（略称：BPhen）、バソキューブロイン（略称：BCP）、4, 4'-ビス(5-メチルベンゾオキサゾール-2-イル)スチルベン（略称：BzOs）等が挙げられる。

【0035】

なお、正孔輸送層 1 1 2 と電子輸送層 1 1 4 とは、それぞれ、上記の物質の他、バイポーラ性の物質を用いて形成してもよい。バイポーラ性の物質とは、電子または正孔のいずれか一方のキャリアの移動度と他方のキャリアの移動度とを比較したときに、一方のキャリアの移動度に対する他方のキャリアの移動度の比の値が 100 以下、好ましくは 10 以下である物質をいう。バイポーラ性の物質として、例えば、2, 3-ビス(4-ジフェニルアミノフェニル)キノキサリン（略称：TPAQn）、2, 3-ビス{4-[N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ]フェニル}-ジベンゾ[f, h]キノキサリン（略称：NPADibzQn）等が挙げられる。バイポーラ性の物質の中でも特に、正孔及び

電子の移動度が $1 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 以上の物質を用いることが好ましい。また同一のバイポーラ性の物質を用いて、正孔輸送層 112 と電子輸送層 114 とを形成しても構わない。

【0036】

電子発生層 115 は、電子を発生する層であり、電子輸送性の高い物質およびバイポーラ性の物質から選ばれる少なくとも一の物質と、これらの物質に対し電子供与性を示す物質とを混合して形成することができる。ここで、電子輸送性の高い物質およびバイポーラ性の物質の中でも特に $1 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 以上の電子移動度を有する物質であることが好ましい。電子輸送性の高い物質およびバイポーラ性の物質については、それぞれ、上記したものを用いることができる。また、電子供与性を示す物質としては、アルカリ金属およびアルカリ土類金属の中から選ばれた物質、具体的にはリチウム (Li)、カルシウム (Ca)、ナトリウム (Na)、カリウム (K)、マグネシウム (Mg) 等を用いることができる。また、アルカリ金属酸化物またはアルカリ土類金属酸化物、アルカリ金属窒化物、アルカリ土類金属窒化物等、具体的にはリチウム酸化物 (Li_2O)、カルシウム酸化物 (CaO)、ナトリウム酸化物 (Na_2O)、カリウム酸化物 (K_2O)、マグネシウム酸化物 (MgO)、フッ化リチウム (LiF)、フッ化セシウム (CsF)、フッ化カルシウム (CaF_2) 等から選ばれる少なくとも一の物質も電子供与性を示す物質として用いることができる。

【0037】

第 1 の電極 101 はインジウム錫酸化物、酸化珪素を含むインジウム錫酸化物、2～20%の酸化亜鉛を含む酸化インジウムその他、金 (Au)、白金 (Pt)、ニッケル (Ni)、タンゲステン (W)、クロム (Cr)、モリブデン (Mo)、鉄 (Fe)、コバルト (Co)、銅 (Cu)、パラジウム (Pd)、窒化タンタル等の仕事関数の高い物質を用いて形成してもよいし、アルミニウム、マグネシウム等の仕事関数の低い物質を用いて形成してもよい。このように、本形態の発光素子では、物質の仕事関数に依らずに第 1 の電極 101 を形成することができる。これは、第 1 の電極 101 と発光層 113 との間に正孔発生層 111 が設けられている為である。

【0038】

また、第 2 の電極 102 についても、インジウム錫酸化物、酸化珪素を含むインジウム錫酸化物、2～20%の酸化亜鉛を含む酸化インジウムその他、金 (Au)、白金 (Pt)、ニッケル (Ni)、タンゲステン (W)、クロム (Cr)、モリブデン (Mo)、鉄 (Fe)、コバルト (Co)、銅 (Cu)、パラジウム (Pd)、窒化タンタル等の仕事関数の高い物質を用いて形成してもよいし、アルミニウム、またはマグネシウム等の仕事関数の低い物質を用いて形成してもよい。このように、本形態の発光素子では、物質の仕事関数に依らずに第 2 の電極 102 を形成することができる。これは、第 2 の電極 102 と発光層 113 との間に電子発生層 115 が設けられている為である。

【0039】

なお、本形態では、正孔発生層 111 及び発光層 113 の他に、正孔輸送層 112、電子輸送層 114 等を有する発光素子について示したが、発光素子の態様は必ずしもこれに限定されるものではない。例えば、図 3 に示すように電子発生層 115 に換えて電子注入層 116 を設けた発光素子であってもよい。電子注入層 116 は、第 2 の電極 102 から電子輸送層 114 へ電子の注入を補助する機能を有する層である。電子注入層 116 を設けることによって、第 2 の電極 102 と電子輸送層 114 との間の電子親和力の差が緩和され、電子が注入され易くなる。電子注入層 116 は、電子輸送層 114 を形成している物質よりも電子親和力が大きく第 2 の電極 102 を形成している物質よりも電子親和力が小さい物質、または電子輸送層 114 と第 2 の電極 102 との間に 1～2 nm の薄膜として設けたときにエネルギーバンドが曲がるような物質を用いて形成することが好ましい。電子注入層 116 を形成するのに用いることのできる物質の具体例として、アルカリ金属またはアルカリ土類金属、アルカリ金属のフッ化物、アルカリ土類金属のフッ化物、アルカリ金属の酸化物、アルカリ土類金属の酸化物等の無機物が挙げられる。これらの物質は

層として設けたときにエナルターハンドが面がるための好ましい。また、無機物の他、DPhen、BCP、BCP、p-EtTAZ、TAZ等の電子輸送層114を形成するのに用いることのできる物質も、これらの物質の中から、電子輸送層114の形成に用いる物質よりも電子親和力が高い物質を選択することによって、電子注入層116を形成する物質として用いることができる。つまり、電子注入層116における電子親和力が電子輸送層114における電子親和力よりも相対的に大きくなるようにすることで、電子注入層116を形成することができる。なお、電子注入層116を設ける場合、第2の電極102は、アルミニウム等の仕事関数の低い物質を用いて形成することが好ましい。

【0040】

また、発光層113と電子輸送層114との間には、図4に示すように、正孔阻止層117を設けてもよい。正孔阻止層117を設けることによって、正孔が、発光層113を突き抜けて第2の電極102の方に流れていくのを防ぐことができ、キャリアの再結合効率を高めることができる。また、発光層113で生成された励起エネルギーが電子輸送層114等、他の層へ移動してしまうことを防ぐことができる。正孔阻止層117は、BA1q、OXD-7、TAZ、BPhen等の電子輸送層114を形成するのに用いることのできる物質の中から、特に、発光層113を形成するのに用いる物質よりもイオン化ポテンシャル及び励起エネルギーが大きい物質を選択することによって、形成することができる。つまり、正孔阻止層117におけるイオン化ポテンシャルが電子輸送層114におけるイオン化ポテンシャルよりも相対的に大きくなるように、正孔阻止層117は形成されていればよい。同様に、発光層113と正孔輸送層112との間にも、発光層113を突き抜けて第1の電極101の方に電子が流れていくのを阻止するための層を設けても構わない。

【0041】

なお、正孔輸送層112、電子輸送層114を設けるか否かについては発明の実施者が適宜選択すればよく、例えば、正孔輸送層112、電子輸送層114とを設けなくても金属に起因した消光等の不具合が生じない場合等は、必ずしもこれらの層を設ける必要がない。

【0042】

以上に述べた本発明の発光素子は、正孔発生層111の厚さに依存した駆動電圧の変化が少ない。その為、正孔発生層111の厚さを変えることによって発光層113と第1の電極101との間の距離を調整することが容易にできる。つまり、効率よく外部に発光を取り出せるような長さとなるように、あるいは外部に取り出された発光の色純度が良くなる長さとなるように、発光した光が通る光路の長さ（光路長）を調節することが容易である。また、正孔発生層111の厚さを厚くすることによって第1の電極101の表面の凹凸を緩和し、電極間の短絡を防ぐことを容易にできる。

【0043】

また、本発明の発光素子は、電子発生層115の厚さに依存した駆動電圧の変化が少ない。その為、電子発生層115の厚さを変えることによって発光した光が通る光路の長さ（光路長）を調整することが容易である。また、電子発生層115の厚さを厚くすることによって第2の電極102の表面の凹凸を緩和し、電極間の短絡を防ぐことを容易にできる。

【0044】

（実施の形態2）

本発明の発光素子の一態様について図2を用いて説明する。

【0045】

図2には、第1の電極201と第2の電極202との間に、第1の層211と、第2の層212と、第3の層213とを有する発光素子が示されている。第1の層211は正孔を発生し、第2の層212は電子を発生する。第3の層213は、電子輸送層221と、発光層222と、正孔輸送層223と、正孔発生層224とが順に積層されて成る。ここで、正孔発生層224は発光層222よりも第2の電極202側に設けられており、電子

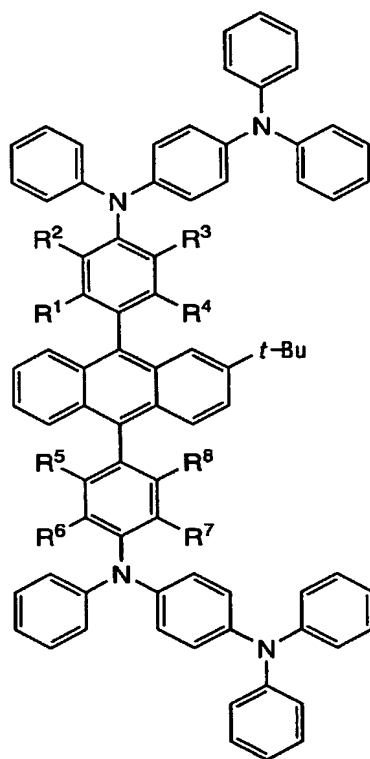
第1の層201は第2の層202よりも第1の電極201側に設けられている。第1の電極201の電位が第2の電極202の電位よりも低くなるように第1の電極201と第2の電極202とに電圧を印加すると、第1の層201から第1の電極201へ正孔が注入される。また、第3の層203へは、第2の層202から電子が注入され、第2の電極202から正孔が注入される。第3の層203に注入された電子と正孔とは、発光層222において再結合する。発光層222には発光物質が含まれており、再結合によって生成された励起エネルギーによって発光物質は励起状態となる。励起状態となった発光物質は、基底状態に戻るときに発光する。

【0046】

第1の層201と正孔発生層224とは、それぞれ、一般式(1)または一般式(2)で表されるアントラセン誘導体と、そのアントラセン誘導体に対し電子受容性を示す物質とを混合して形成された層である。第1の層201および正孔発生層224において、一般式(1)または一般式(2)で表されるアントラセン誘導体は、電子受容性を示す物質によって電子を奪われる。つまり一般式(1)または一般式(2)で表されるアントラセン誘導体は酸化され、そして正孔が発生する。

【0047】

【化05】

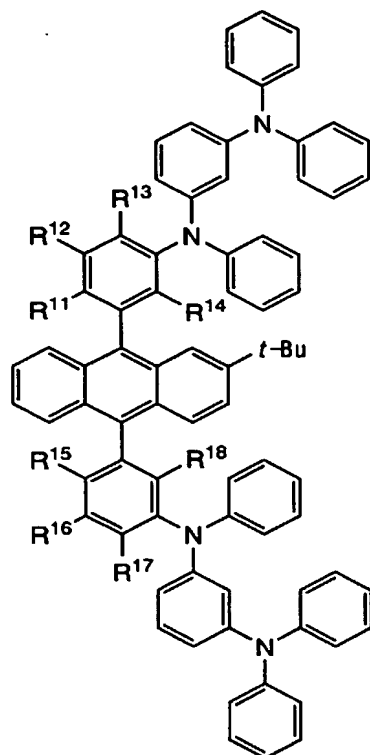


(1)

【0048】

一般式(1)において、 $R^1 \sim R^8$ は、それぞれ独立、または、 R^1 と R^2 、 R^3 と R^4 、 R^5 と R^6 、 R^7 と R^8 とがそれぞれ結合して芳香環を形成する。 $R^1 \sim R^8$ がそれぞれ独立であるとき、 $R^1 \sim R^8$ は、水素または炭素数1~4のアルキル基のいずれかを表す。なお、 R^1 と R^2 の結合と、 R^3 と R^4 の結合と、 R^5 と R^6 の結合と、 R^7 と R^8 の結合とは、それぞれ独立している。

【0049】



(2)

【0050】

一般式(2)において、 $R^{11} \sim R^{18}$ は、それぞれ独立、または、 R^{11} と R^{12} 、 R^{12} と R^{13} 、 R^{15} と R^{16} 、 R^{16} と R^{17} とかそれぞれ結合して芳香環を形成する。 $R^{11} \sim R^{18}$ がそれぞれ独立であるとき、 $R^{11} \sim R^{18}$ は、水素または炭素数1～4のアルキル基のいずれかを表す。なお、 R^{11} と R^{12} の結合と、 R^{12} と R^{13} の結合と、 R^{15} と R^{16} の結合と、 R^{16} と R^{17} の結合とは、それぞれ独立している。

【0051】

このように、本形態の発光素子は、一般式(1)または一般式(2)で表されるアントラセン誘導体を用いて第1の層211および正孔発生層224を形成している為、酸化反応に起因した素子不良が少なく、長期間、安定に動作する。これは、一般式(1)または一般式(2)で表されるアントラセン誘導体が酸化反応の繰り返しに対する耐性に優れたものであるため、第1の層211または正孔発生層224において酸化反応が生じても、第1の層211または正孔発生層224の質の変化は生じ難い為である。

【0052】

なお、第1の層211と正孔発生層224とのそれぞれにおいて、一般式(1)または一般式(2)で表されるアントラセン誘導体の中でも特に $1 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ の正孔移動度を有するアントラセン誘導体を用いることが好ましい。また、一般式(1)または一般式(2)で表されるアントラセン誘導体に対して電子受容性を示す物質は、一般式(1)または一般式(2)で表されるアントラセン誘導体に対して、モル比の値が0.5～2(=電子受容性を示す物質/アントラセン誘導体)となるように、それぞれの層に含まれていることが好ましい。また、電子受容性を示す物質について特に限定はないが、モリブデン酸化物、バナジウム酸化物、ルテニウム酸化物、レニウム酸化物等の金属酸化物を用いることが好ましい。この他、チタン酸化物、クロム酸化物、ジルコニウム酸化物、ハフニウム酸化物、タンタル酸化物、タングステン酸化物、銀酸化物などを用いても構わない。これらの金属酸化物と組み合わせることで、第1の層211または正孔発生層224の結晶化を抑制することができ、結晶化に起因した素子の動作不良を低減することができる。なお、金属酸化物の他、金属窒化物、金属酸化窒化物等も電子受容性を示すのであれ

は用いても構わない。

【0053】

第2の層212は、電子を発生する層であり、電子輸送性の高い物質およびバイポーラ性の物質から選ばれる少なくとも一の物質と、これらの物質に対し電子供与性を示す物質とを混合して形成することができる。ここで、電子輸送性の高い物質およびバイポーラ性の物質の中でも特に $1 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 以上の電子移動度を有する物質であることが好ましい。電子輸送性の高い物質およびバイポーラ性の物質については、それぞれ、上記したものを用いることができる。また、電子供与性を示す物質としては、アルカリ金属およびアルカリ土類金属の中から選ばれた物質、具体的にはリチウム(Li)、カルシウム(Ca)、ナトリウム(Na)、カリウム(K)、マグネシウム(Mg)等を用いることができる。また、アルカリ金属の酸化物またはアルカリ土類金属の酸化物、アルカリ金属の窒化物、アルカリ土類金属の窒化物等、具体的にはリチウム酸化物(Li₂O)、カルシウム酸化物(CaO)、ナトリウム酸化物(Na₂O)、カリウム酸化物(K₂O)、マグネシウム酸化物(MgO)、フッ化リチウム(LiF)、フッ化セシウム(CsF)、フッ化カルシウム(CaF₂)等も電子供与性を示す物質として用いることができる。

【0054】

電子輸送層221は、電子を輸送する機能を有する層であり、本形態の発光素子においては、第2の層212から発光層222へ電子を輸送する機能を有する。電子輸送層221を設けることによって、第2の層212と発光層222との距離を離すことができ、その結果、第2の層212に含まれている金属に起因して発光が消光することを防ぐことができる。電子輸送層は、電子輸送性の高い物質を用いて形成することが好ましく、特に $1 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 以上の電子移動度を有する物質を用いて形成することが好ましい。電子輸送層221を形成するのに用いることができる物質の具体例については、実施の形態1における電子輸送層114を形成するのに用いることができる物質の具体例についての記載を準用する。

【0055】

発光層222は、発光物質を含んでいる。発光層222は、発光物質のみから形成された層であってもよいが、濃度消光を生じる場合は、発光物質の有するエネルギーギャップよりも大きいエネルギーギャップを有する物質からなる層中に、発光物質が分散するように混合された層であることが好ましい。発光層222に発光物質を分散して含ませることで、発光が濃度に起因して消光してしまうことを防ぐことができる。なお、発光物質については、実施の形態1における発光物質についての記載を準用する。ここで、発光物質と共に発光層222に含まれ発光物質を分散状態にするために用いられる物質については、実施の形態1に記載の発光物質と共に発光層113に含まれ発光物質を分散状態にするために用いられる物質についての記載を準用する。

【0056】

正孔輸送層223は、正孔を輸送する機能を有する層であり、本形態の発光素子においては、正孔発生層224から発光層222へ正孔を輸送する機能を有する。正孔輸送層223を設けることによって、正孔発生層224と発光層222との距離を離すことができ、その結果、正孔発生層224に含まれている金属に起因して発光が消光することを防ぐことができる。正孔輸送層223は、正孔輸送性の高い物質を用いて形成することが好ましく、特に $1 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 以上の正孔移動度を有する物質を用いて形成することが好ましい。正孔輸送層223を形成するのに用いることができる物質の具体例については、実施の形態1における正孔輸送層112を形成するのに用いることができる物質の具体例についての記載を準用する。

【0057】

第1の電極201はインジウム錫酸化物、酸化珪素を含むインジウム錫酸化物、2～20%の酸化亜鉛を含む酸化インジウムの他、金(Au)、白金(Pt)、ニッケル(Ni)、タンゲステン(W)、クロム(Cr)、モリブデン(Mo)、鉄(Fe)、コバルト(Co)、銅(Cu)、パラジウム(Pd)、窒化タンタル等の仕事関数の高い物質を用

いて形成してもよいし、アルミニウム、マグネシウム等の仕事関数の低い物質を用いて形成してもよい。このように、本形態の発光素子では、物質の仕事関数に依らずに第1の電極201を形成することができる。これは、第1の電極201と発光層222との間に第1の層211と第2の層212とが設けられている為である。

【0058】

また、第2の電極202についても、インジウム錫酸化物、酸化珪素を含むインジウム錫酸化物、2～20%の酸化亜鉛を含む酸化インジウムの他、金(Au)、白金(Pt)、ニッケル(Ni)、タングステン(W)、クロム(Cr)、モリブデン(Mo)、鉄(Fe)、コバルト(Co)、銅(Cu)、パラジウム(Pd)、窒化タンタル等の仕事関数の高い物質を用いて形成してもよいし、アルミニウム、マグネシウム等の仕事関数の低い物質を用いて形成してもよい。このように、本形態の発光素子では、物質の仕事関数に依らずに第2の電極202を形成することができる。これは、第2の電極202と発光層222との間に正孔発生層224が設けられている為である。

【0059】

なお、本形態では、発光物質を含む層である第3の層213が電子輸送層221、発光層222、正孔輸送層223、正孔発生層224を含む多層である発光素子について示したが、発光素子の態様は必ずしもこれに限定されるものではない。例えば、図5に示すように正孔発生層224に換えて正孔注入層225を設けた発光素子であってもよい。正孔注入層225は、第2の電極202から正孔輸送層223へ正孔の注入を補助する機能を有する層である。正孔注入層225を設けることによって、第2の電極202と正孔輸送層223との間のイオン化ポテンシャルの差が緩和され、正孔が注入され易くなる。正孔注入層225は、正孔輸送層223を形成している物質よりもイオン化ポテンシャルが大きく、第2の電極202を形成している物質よりもイオン化ポテンシャルが小さい物質、または正孔輸送層223と第2の電極202との間に1～2nmの薄膜として設けたときにエネルギーバンドが曲がるような物質を用いて形成することが好ましい。正孔注入層225を形成するのに用いることのできる物質の具体例として、フタロシアニン(略称:H₂Pc)や銅フタロシアニン(CuPc)等のフタロシアニン系の化合物、或いはポリ(エチレンジオキシチオフェン)/ポリ(スチレンスルホン酸)水溶液(PEDOT/PS)等の高分子等が挙げられる。これらの物質を用いることによって正孔注入層225におけるイオン化ポテンシャルが正孔輸送層223におけるイオン化ポテンシャルよりも相対的に大きくなるように、正孔注入層225を形成することができる。なお、正孔注入層225を設ける場合、第2の電極202は、インジウム錫酸化物等の仕事関数の高い物質を用いて形成することが好ましい。

【0060】

また、発光層222と電子輸送層221との間には、図6に示すように、正孔阻止層226を設けてもよい。正孔阻止層226を設けることによって、正孔が、発光層222を突き抜けて第1の電極201の方に流れていくのを防ぐことができ、キャリアの再結合効率を高めることができる。また、発光層222で生成された励起エネルギーが電子輸送層221等、他の層へ移動してしまうことを防ぐことができる。正孔阻止層226は、BA1q、OXD-7、TAZ、BPhen等の電子輸送層221を形成するのに用いることのできる物質の中から、特に、発光層222を形成するのに用いる物質よりもイオン化ポテンシャル及び励起エネルギーが大きい物質を選択することによって、形成することができる。つまり、正孔阻止層226におけるイオン化ポテンシャルが電子輸送層221におけるイオン化ポテンシャルよりも相対的に大きくなるように、正孔阻止層117は形成されていればよい。同様に、発光層222と正孔輸送層223との間にも、発光層222を突き抜けて第2の電極202の方に電子が流れていくのを阻止するための層を設けても構わない。

【0061】

なお、正孔輸送層223、電子輸送層221を設けるか否かについては発明の実施者が適宜選択すればよく、例えば、正孔輸送層223、電子輸送層221とを設けなくても金

層に起因した不良等の発生しない場合等は、必ずしもこれらの層を設ける必要がない。

【0062】

また、以上のような、発光素子において、第2の層212に含まれる電子輸送性の高い物質の電子親和力と、第3の層213に含まれる層のうち第2の層212と接する層に含まれる物質の電子親和力との差は、好ましくは2 eV以下、より好ましくは1.5 eV以下である。より具体的には、図2に示した発光素子のように、第2の層212と電子輸送層221とが接するときは、第2の層212に含まれる電子輸送性を有する物質と、電子輸送層221に含まれる電子輸送性を有する物質との電子親和力との差が、2 eV以下であることが好ましく、1.5 eV以下であることがさらに好ましい。このように、第2の層212と第3の層213とを接合させることによって、第2の層212から第3の層213へ効率よく電子を注入することができる。

【0063】

以上に述べた本発明の発光素子は、第1の層211及び正孔発生層224の厚さに依存した駆動電圧の変化が少ない素子である。その為、第1の層211若しくは正孔発生層224の厚さを変えることによって発光層222と第1の電極201若しくは第2の電極202との間の距離を調整することが容易にできる。つまり、効率よく外部に発光を取り出せるような長さとなるように、あるいは外部に取り出された発光の色純度が良くなる長さとなるように、発光した光が通る光路の長さ（光路長）を調節することが容易である。また、第1の層211若しくは正孔発生層224の厚さを厚くすることによって第1の電極201若しくは第2の電極202の表面の凹凸を緩和し、電極間の短絡を防ぐことを容易にできる。

【0064】

（実施の形態3）

本発明の発光素子は、化合物の酸化及び結晶化に起因した動作不良を低減できるものである。また、正孔発生層の厚さを厚くすることによって電極間の短絡を防ぐことができるものである。また、正孔発生層の厚さを変えることで光路長を調整し、発光の外部取り出し効率を高めたり、色純度の良い発光を得ることができるものである。その為、本発明の発光素子を画素として用いることで、発光素子の動作不良に起因した表示欠陥の少ない良好な発光装置を得ることができる。また、本発明の発光素子を画素として用いることで、表示色が良好な画像を提供できる発光装置を得ることができる。また、本発明の発光素子を光源として用いることで、発光素子の動作不良に起因した不具合が少なく良好に照明することができる発光装置を得ることができる。

【0065】

本形態では、表示機能を有する発光装置の回路構成および駆動方法について図7～11を用いて説明する。

【0066】

図7は本発明を適用した発光装置を上面からみた模式図である。図7において、基板6500上には、画素部6511と、ソース信号線駆動回路6512と、書込用ゲート信号線駆動回路6513と、消去用ゲート信号線駆動回路6514とが設けられている。ソース信号線駆動回路6512と、書込用ゲート信号線駆動回路6513と、消去用ゲート信号線駆動回路6514とは、それぞれ、配線群を介して、外部入力端子であるFPC（フレキシブルプリントサーキット）6503と接続している。そして、ソース信号線駆動回路6512と、書込用ゲート信号線駆動回路6513と、消去用ゲート信号線駆動回路6514とは、それぞれ、FPC6503からビデオ信号、クロック信号、スタート信号、リセット信号等を受け取る。またFPC6503にはプリント配線基盤（PWB）6504が取り付けられている。なお、駆動回路部は、上記のように必ずしも画素部6511と同一基板上に設けられている必要はなく、例えば、配線パターンが形成されたFPC上にICチップを実装したもの（TCP）等を利用し、基板外部に設けられていてもよい。

【0067】

画素部 6 5 1 1 には、列方向に延びた複数のソース信号線が行方向に並んで配列している。また、電流供給線が行方向に並んで配列している。また、画素部 6 5 1 1 には、行方向に延びた複数のゲート信号線が列方向に並んで配列している。また画素部 6 5 1 1 には、発光素子を含む一組の回路が複数配列している。

【0068】

図 8 は、一画素を動作するための回路を表した図である。図 8 に示す回路には、第 1 のトランジスタ 9 0 1 と第 2 のトランジスタ 9 0 2 と発光素子 9 0 3 とが含まれている。

【0069】

第 1 のトランジスタ 9 0 1 と、第 2 のトランジスタ 9 0 2 とは、それぞれ、ゲート電極と、ドレイン領域と、ソース領域とを含む三端子の素子であり、ドレイン領域とソース領域の間にチャンネル領域を有する。ここで、ソース領域とドレイン領域とは、トランジスタの構造や動作条件等によって変わるため、いずれがソース領域またはドレイン領域であるかを限定することが困難である。そこで、本形態においては、ソースまたはドレインとして機能する領域を、それぞれ第 1 電極、第 2 電極と表記する。

【0070】

ゲート信号線 9 1 1 と、書込用ゲート信号線駆動回路 9 1 3 とはスイッチ 9 1 8 によって電氣的に接続または非接続の状態になるように設けられている。また、ゲート信号線 9 1 1 と、消去用ゲート信号線駆動回路 9 1 4 とはスイッチ 9 1 9 によって電氣的に接続または非接続の状態になるように設けられている。また、ソース信号線 9 1 2 は、スイッチ 9 2 0 によってソース信号線駆動回路 9 1 5 または電源 9 1 6 のいずれかに電氣的に接続するように設けられている。そして、第 1 のトランジスタ 9 0 1 のゲートはゲート信号線 9 1 1 に電氣的に接続している。また、第 1 のトランジスタの第 1 電極はソース信号線 9 1 2 に電氣的に接続し、第 2 電極は第 2 のトランジスタ 9 0 2 のゲート電極と電氣的に接続している。第 2 のトランジスタ 9 0 2 の第 1 電極は電流供給線 9 1 7 と電氣的に接続し、第 2 電極は発光素子 9 0 3 に含まれる一の電極と電氣的に接続している。なお、スイッチ 9 1 8 は、書込用ゲート信号線駆動回路 9 1 3 に含まれていてもよい。またスイッチ 9 1 9 についても消去用ゲート信号線駆動回路 9 1 4 の中に含まれていてもよい。また、スイッチ 9 2 0 についてもソース信号線駆動回路 9 1 5 の中に含まれていてもよい。

【0071】

また画素部におけるトランジスタや発光素子等の配置について特に限定はないが、例えば図 9 の上面図に表すように配置することができる。図 9 において、第 1 のトランジスタ 1 0 0 1 の第 1 電極はソース信号線 1 0 0 4 に接続し、第 2 の電極は第 2 のトランジスタ 1 0 0 2 のゲート電極に接続している。また第 2 トランジスタの第 1 電極は電流供給線 1 0 0 5 に接続し、第 2 電極は発光素子の電極 1 0 0 6 に接続している。ゲート信号線 1 0 0 3 の一部は第 1 のトランジスタ 1 0 0 1 のゲート電極として機能する。

【0072】

次に、駆動方法について説明する。図 1 0 は時間経過に伴ったフレームの動作について説明する図である。図 1 0 において、横方向は時間経過を表し、縦方向はゲート信号線の走査段数を表している。

【0073】

本発明の発光装置を用いて画像表示を行うとき、表示期間においては、画面の書き換え動作と表示動作とが繰り返し行われる。この書き換え回数について特に限定はないが、画像をみる人がちらつき（フリッカ）を感じないように少なくとも 1 秒間に 6 0 回程度とすることが好ましい。ここで、一画面（1 フレーム）の書き換え動作と表示動作を行う期間を 1 フレーム期間という。

【0074】

1 フレームは、図 1 0 に示すように、書き込み期間 5 0 1 a、5 0 2 a、5 0 3 a、5 0 4 a と保持期間 5 0 1 b、5 0 2 b、5 0 3 b、5 0 4 b とを含む 4 つのサブフレーム 5 0 1、5 0 2、5 0 3、5 0 4 に時分割されている。発光するための信号を与えられた発光素子は、保持期間において発光状態となっている。各々のサブフレームにおける保持

期間の長さは、第1のサブフレーム501：第2のサブフレーム502：第3のサブフレーム503：第4のサブフレーム504 = $2^3 : 2^2 : 2^1 : 2^0 = 8 : 4 : 2 : 1$ となっている。これによって4ビット階調を表現することができる。但し、ビット数及び階調数はここに記すものに限定されず、例えば8つのサブフレームを設け8ビット階調を行えるようにしてもよい。

【0075】

1フレームにおける動作について説明する。まず、サブフレーム501において、1行目から最終行まで順に書き込み動作が行われる。従って、行によって書き込み期間の開始時間が異なる。書き込み期間501aが終了した行から順に保持期間501bへに移る。当該保持期間において、発光するための信号を与えられている発光素子は発光状態となっている。また、保持期間501bが終了した行から順に次のサブフレーム502へ移り、サブフレーム501の場合と同様に1行目から最終行まで順に書き込み動作が行われる。以上のような動作を繰り返し、サブフレーム504の保持期間504b迄終了する。サブフレーム504における動作を終了したら次のフレームへ移る。このように、各サブフレームにおいて発光した時間の積算時間が、1フレームにおける各々の発光素子の発光時間となる。この発光時間を発光素子ごとに変えて一画素内で様々に組み合わせることによって、明度および色度の異なる様々な表示色を形成することができる。

【0076】

サブフレーム504のように、最終行目までの書込が終了する前に、既に書込を終え、保持期間に移行した行における保持期間を強制的に終了させたいときは、保持期間504bの後に消去期間504cを設け、強制的に非発光の状態となるように制御することが好ましい。そして、強制的に非発光状態にした行については、一定期間、非発光の状態を保つ（この期間を非発光期間504dとする。）。そして、最終行目の書込期間が終了したら直ちに、一行目から順に次の（またはフレーム）の書込期間に移行する。これによって、サブフレーム504の書き込み期間と、その次のサブフレームの書き込み期間とが重畳することを防ぐことができる。

【0077】

なお、本形態では、サブフレーム501乃至504は保持期間の長いものから順に並んでいるが、必ずしも本実施例のような並びにする必要はなく、例えば保持期間の短いものから順に並べられていてもよいし、または保持期間の長いものと短いものとがランダムに並んでいてもよい。また、サブフレームは、さらに複数のフレームに分割されていてもよい。つまり、同じ映像信号を与えている期間、ゲート信号線の走査を複数回行ってもよい。

【0078】

ここで、書込期間および消去期間における、図8で示す回路の動作について説明する。

【0079】

まず書込期間における動作について説明する。書込期間において、n行目（nは自然数）のゲート信号線911は、スイッチ913を介して書込用ゲート信号線駆動回路913と電気的に接続し、消去用ゲート信号線駆動回路914とは非接続である。また、ソース信号線912はスイッチ920を介してソース信号線駆動回路と電気的に接続している。ここで、n行目（nは自然数）のゲート信号線911に接続した第1のトランジスタ901のゲートに信号が入力され、第1のトランジスタ901はオンとなる。そして、この時、1列目から最終列目迄のソース信号線に同時に映像信号が入力される。なお、各列のソース信号線912から入力される映像信号は互いに独立したものである。ソース信号線912から入力された映像信号は、各々のソース信号線に接続した第1のトランジスタ901を介して第2のトランジスタ902のゲート電極に入力される。この時第2のトランジスタ902に入力された信号によって、電流供給線917から発光素子903へ供給される電流値が決まる。そして、その電流値に依存して発光素子903は発光または非発光が決まる。例えば、第2のトランジスタ902がPチャネル型である場合は、第2のトランジスタ902のゲート電極にLow Levelの信号が入力されることによって発光素

らうことが光る。一方、第2のトランジスタ902がNチャネル型である場合は、第2のトランジスタ902のゲート電極にHigh Levelの信号が入力されることによって発光素子903が発光する。

【0080】

次に消去期間における動作について説明する。消去期間において、 n 行目（ n は自然数）のゲート信号線911は、スイッチ919を介して消去用ゲート信号線駆動回路914と電気的に接続し、書込用ゲート信号線駆動回路913とは非接続である。また、ソース信号線912はスイッチ920を介して電源916と電気的に接続している。ここで、 n 行目のゲート信号線911に接続した第1のトランジスタ901のゲートに信号が入力され、第1のトランジスタ901はオンとなる。そして、この時、1列目から最終列目迄のソース信号線に同時に消去信号が入力される。ソース信号線912から入力された消去信号は、各々のソース信号線に接続した第1のトランジスタ901を介して第2のトランジスタ902のゲート電極に入力される。この時第2のトランジスタ902に入力された信号によって、電流供給線917から発光素子903への電流の供給が阻止される。そして、発光素子903は強制的に非発光となる。例えば、第2のトランジスタ902がPチャネル型である場合は、第2のトランジスタ902のゲート電極にHigh Levelの信号が入力されることによって発光素子903は非発光となる。一方、第2のトランジスタ902がNチャネル型である場合は、第2のトランジスタ902のゲート電極にLow Levelの信号が入力されることによって発光素子903は非発光となる。

【0081】

なお、消去期間では、 n 行目（ n は自然数）については、以上に説明したような動作によって消去する為の信号を入力する。しかし、前述のように、 n 行目が消去期間であると共に、他の行（ m 行目（ m は自然数）とする。）については書込期間となる場合がある。このような場合、同じ列のソース信号線を利用して n 行目には消去の為の信号を、 m 行目には書込の為の信号を入力する必要があるため、以下に説明するような動作させることが好ましい。

【0082】

先に説明した消去期間における動作によって、 n 行目の発光素子903が非発光となった後、直ちに、ゲート信号線と消去用ゲート信号線駆動回路914とを非接続の状態とすると共に、スイッチ918を切り替えてソース信号線とソース信号線駆動回路915と接続させる。そして、ソース信号線とソース信号線駆動回路915とを接続させる共に、ゲート信号線と書込用ゲート信号線駆動回路913とを接続させる。そして、書込用ゲート信号線駆動回路913から m 行目の信号線に選択的に信号が入力され、第1のトランジスタがオンすると共に、ソース信号線駆動回路915からは、1列目から最終列目迄のソース信号線に書込の為の信号が入力される。この信号によって、 m 行目の発光素子は、発光または非発光となる。

【0083】

以上のようにして m 行目について書込期間を終えたら、直ちに、 $n+1$ 行目の消去期間に移行する。その為に、ゲート信号線と書込用ゲート信号線駆動回路913を非接続とすると共に、スイッチ918を切り替えてソース信号線を電源916と接続する。また、ゲート信号線と書込用ゲート信号線駆動回路913を非接続とすると共に、ゲート信号線については、消去用ゲート信号線駆動回路914と接続状態にする。そして、消去用ゲート信号線駆動回路914から $n+1$ 行目のゲート信号線に選択的に信号を入力して第1のトランジスタに信号をオンする共に、電源916から消去信号が入力される。このようにして、 $n+1$ 行目の消去期間を終えたら、直ちに、 m 行目の書込期間に移行する。以下、同様に、消去期間と書込期間とを繰り返し、最終行目の消去期間まで動作させればよい。

【0084】

なお、本形態では、 n 行目の消去期間と $n+1$ 行目の消去期間との間に m 行目の書込期間を設ける態様について説明したが、これに限らず、 $n-1$ 行目の消去期間と n 行目の消去期間との間に m 行目の書込期間を設けてもよい。

【 0 0 8 5 】

また、本形態では、サブフレーム504のように非発光期間504dを設けるときにおいて、消去用ゲート信号線駆動回路914と或る一のゲート信号線とを非接続状態にすると共に、書込用ゲート信号線駆動回路913と他のゲート信号線とを接続状態にする動作を繰り返している。このような動作は、特に非発光期間を設けないフレームにおいて行っても構わない。

【 0 0 8 6 】

(実施の形態4)

本発明の発光素子を含む発光装置の一態様について、図11の断面図を用いて説明する。

【 0 0 8 7 】

図11において、点線で囲まれているのは、本発明の発光素子12を駆動するために設けられているトランジスタ11である。発光素子12は、第1の電極13と第2の電極14との間に正孔発生層と電子発生層と発光物質を含む層とが積層された層15を有する本発明の発光素子である。トランジスタ11のドレインと第1の電極13とは、第1層間絶縁膜16(16a、16b、16c)を貫通している配線17によって電気的に接続されている。また、発光素子12は、隔壁層18によって、隣接して設けられている別の発光素子と分離されている。このような構成を有する本発明の発光装置は、本形態において、基板10上に設けられている。

【 0 0 8 8 】

なお、図11に示されたトランジスタ11は、半導体層を中心として基板と逆側にゲート電極が設けられたトップゲート型のものである。但し、トランジスタ11の構造については、特に限定はなく、例えばボトムゲート型のものでもよい。またボトムゲートの場合には、チャンネルを形成する半導体層の上に保護膜が形成されたもの(チャンネル保護型)でもよいし、或いはチャンネルを形成する半導体層の一部が凹状になったもの(チャンネルエッチ型)でもよい。なお、21はゲート電極、22はゲート絶縁膜、23は半導体層、24はn型の半導体層、25は電極、26は保護膜である。

【 0 0 8 9 】

また、トランジスタ11を構成する半導体層は、結晶性、非結晶性のいずれのものでもよい。また、セミアモルファス等でもよい。

【 0 0 9 0 】

なお、セミアモルファスな半導体とは、次のようなものである。非晶質と結晶構造(単結晶、多結晶を含む)の中間的な構造を有し、自由エネルギー的に安定な第3の状態を有する半導体であって、短距離秩序を持ち格子歪みを有する結晶質な領域を含んでいるものである。また少なくとも膜中の一部の領域には、0.5~20nmの結晶粒を含んでいる。ラマンスペクトルが 520 cm^{-1} よりも低波数側にシフトしている。X線回折ではSi結晶格子に由来するとされる(111)、(220)の回折ピークが観測される。未結合手(ダングリングボンド)を終端するためにホ素またはハロゲンを少なくとも1原子%またはそれ以上含ませている。所謂微結晶半導体(マイクロクリスタル半導体)とも言われている。珪化物気体をグロー放電分解(プラズマCVD)して形成する。珪化物気体としては、 SiH_4 、その他にも Si_2H_6 、 SiH_2Cl_2 、 SiHCl_3 、 SiCl_4 、 SiF_4 などを用いることができる。この珪化物気体を H_2 、又は、 H_2 とHe、Ar、Kr、Neから選ばれた一種または複数種の希ガス元素で希釈しても良い。希釈率は2~1000倍の範囲。圧力は概略0.1Pa~133Paの範囲、電源周波数は1MHz~120MHz、好ましくは13MHz~60MHz。基板加熱温度は300℃以下でよく、好ましくは100~250℃。膜中の不純物元素として、酸素、窒素、炭素などの大気成分の不純物は $1 \times 10^{20} / \text{cm}^3$ 以下とすることが望ましく、特に、酸素濃度は $5 \times 10^{19} / \text{cm}^3$ 以下、好ましくは $1 \times 10^{19} / \text{cm}^3$ 以下とする。なお、セミアモルファスなものを有する半導体を用いたTFE(薄膜トランジスタ)の移動度はおよそ $1 \sim 10 \text{ m}^2 / \text{V s e c}$ となる。

また、半導体層が結晶性のものの具体例としては、単結晶または多結晶性の珪素、或いはシリコンゲルマニウム等から成るものが挙げられる。これらはレーザー結晶化によって形成されたものでもよいし、例えばニッケル等を用いた固相成長法による結晶化によって形成されたものでもよい。

【 0 0 9 2 】

なお、半導体層が非晶質の物質、例えばアモルファスシリコンで形成される場合には、トランジスタ 11 およびその他のトランジスタ（発光素子を駆動するための回路を構成するトランジスタ）は全て N チャンネル型トランジスタで構成された回路を有する発光装置であることが好ましい。それ以外については、N チャンネル型または P チャンネル型のいずれかのトランジスタで構成された回路を有する発光装置でもよいし、両方のトランジスタで構成された回路を有する発光装置でもよい。

【 0 0 9 3 】

さらに、第 1 層間絶縁膜 16 は、図 11 (A)、(C) に示すように多層でもよいし、または単層でもよい。なお、16a は酸化珪素や窒化珪素のような無機物から成り、16b はアクリルやシロキサン（シリコン (Si) と酸素 (O) との結合で骨格構造が構成され、置換基に少なくとも水素を含む物質）、塗布成膜可能な酸化珪素等の自己平坦性を有する物質から成る。さらに、16c はアルゴン (Ar) を含む窒化珪素膜から成る。なお、各層を構成する物質については、特に限定はなく、ここに述べたもの以外のものを用いてもよい。また、これら以外の物質から成る層をさらに組み合わせてもよい。このように、第 1 層間絶縁膜 16 は、無機物または有機物の両方を用いて形成されたものでもよいし、または無機膜と有機膜のいずれかで形成されたものでもよい。

【 0 0 9 4 】

隔壁層 18 は、エッジ部において、曲率半径が連続的に変化する形状であることが好ましい。また隔壁層 18 は、アクリルやシロキサン、レジスト、酸化珪素等を用いて形成される。なお隔壁層 18 は、無機膜と有機膜のいずれかで形成されたものでもよいし、または両方を用いて形成されたものでもよい。

【 0 0 9 5 】

なお、図 11 (A)、(C) では、第 1 層間絶縁膜 16 のみがトランジスタ 11 と発光素子 12 の間に設けられた構成であるが、図 11 (B) のように、第 1 層間絶縁膜 16 (16a、16b) の他、第 2 層間絶縁膜 19 (19a、19b) が設けられた構成のものであってもよい。図 11 (B) に示す発光装置においては、第 1 の電極 13 は第 2 層間絶縁膜 19 を貫通し、配線 17 と接続している。

【 0 0 9 6 】

第 2 層間絶縁膜 19 は、第 1 層間絶縁膜 16 と同様に、多層でもよいし、または単層でもよい。19a はアクリルやシロキサン（シリコン (Si) と酸素 (O) との結合で骨格構造が構成され、置換基に少なくとも水素を含む物質）、塗布成膜可能な酸化珪素等の自己平坦性を有する物質から成る。さらに、19b はアルゴン (Ar) を含む窒化珪素膜から成る。なお、各層を構成する物質については、特に限定はなく、ここに述べたもの以外のものを用いてもよい。また、これら以外の物質から成る層をさらに組み合わせてもよい。このように、第 2 層間絶縁膜 19 は、無機物または有機物の両方を用いて形成されたものでもよいし、または無機膜と有機膜のいずれかで形成されたものでもよい。

【 0 0 9 7 】

発光素子 12 において、第 1 の電極および第 2 の電極がいずれも透光性を有する物質で構成されている場合、図 11 (A) の白抜きの矢印で表されるように、第 1 の電極 13 側と第 2 の電極 14 側の両方から発光を取り出すことができる。また、第 2 の電極 14 のみが透光性を有する物質で構成されている場合、図 11 (B) の白抜きの矢印で表されるように、第 2 の電極 14 側のみから発光を取り出すことができる。この場合、第 1 の電極 13 は反射率の高い材料で構成されているか、または反射率の高い材料から成る膜（反射膜）が第 1 の電極 13 の下方に設けられていることが好ましい。また、第 1 の電極 13 のみ

が逆ルはを用いる物具で構成されている場合、図 1 1 (c) の口取を以て示されるように、第 1 の電極 1 3 側のみから発光を取り出すことができる。この場合、第 2 の電極 1 4 は反射率の高い材料で構成されているか、または反射膜が第 2 の電極 1 4 の上方に設けられていることが好ましい。

【0098】

また、発光素子 1 2 は、第 1 の電極 1 3 の電位よりも第 2 の電極 1 4 の電位が高くなるように電圧を印加したときに動作するように層 1 5 が積層されたものであってもよいし、或いは、第 1 の電極 1 3 の電位よりも第 2 の電極 1 4 の電位が低くなるように電圧を印加したときに動作するように層 1 5 が積層されたものであってもよい。前者の場合、トランジスタ 1 1 は N チャネル型トランジスタであり、後者の場合、トランジスタ 1 1 は P チャネル型トランジスタである。

【0099】

以上のように、本実施の形態では、トランジスタによって発光素子の駆動を制御するアクティブ型の発光装置について説明したが、この他、トランジスタ等の駆動用の素子を特に設けずに発光素子を駆動させるパッシブ型の発光装置であってもよい。図 1 2 には本発明を適用して作製したパッシブ型の発光装置の斜視図を示す。図 1 2 において、基板 9 5 1 上には、電極 9 5 2 と電極 9 5 6 との間には発光物質を含む層及び電子発生層、正孔発生層が順に積層した層 9 5 5 が設けられている。電極 9 5 2 の端部は絶縁層 9 5 3 で覆われている。そして、絶縁層 9 5 3 上には隔壁層 9 5 4 が設けられている。隔壁層 9 5 4 の側壁は、基板面に近くなるに伴って、一方の側壁と他方の側壁との間隔が狭くなっていくような傾斜を有する。つまり、隔壁層 9 5 4 の短辺方向の断面は、台形状であり、底辺（絶縁層 9 5 3 の面方向と同様の方向を向き、絶縁層 9 5 3 と接する辺）の方が上辺（絶縁層 9 5 3 の面方向と同様の方向を向き、絶縁層 9 5 3 と接しない辺）よりも短い。このように、隔壁層 9 5 4 を設けることで、静電気等に起因した発光素子の不良を防ぐことができる。また、パッシブ型の発光装置においても、低駆動電圧で動作する本発明の発光素子を含むことによって、低消費電力で駆動させることができる。

【0100】

（実施の形態 5）

本発明の発光素子を画素として用いた発光装置は、発光素子の動作不良に起因した表示欠陥の少なく良好に表示動作する。その為、このような発光装置を表示部に適用することによって、表示欠陥に起因した表示画像の誤認等の少ない電子機器を得ることができる。また、本発明の発光素子を光源として用いた発光装置は、発光素子の動作不良に起因した不具合が少なく良好に照明することができる。その為、このような発光装置をバックライト等の照明部として用いることによって、このように本発明の発光装置を実装することによって、発光素子の不具合に起因して局所的に暗部が形成されるような動作不良が低減され、良好に表示することができる。

【0101】

本発明を適用した発光装置を実装した電子機器の一実施例を図 8 に示す。

【0102】

図 1 3 (A) は、本発明を適用して作製したパーソナルコンピュータであり、本体 5 5 2 1、筐体 5 5 2 2、表示部 5 5 2 3、キーボード 5 5 2 4 などによって構成されている。図 7 に示したような本発明の発光素子を画素として用いた発光装置を表示部として組み込むことでパーソナルコンピュータを完成できる。また、本発明の発光素子を光源として用いた発光装置を、バックライトとして組み込んでもパーソナルコンピュータを完成させることができる。具体的には、図 1 4 に示すように、筐体 5 5 1 1 と筐体 5 5 1 4 とに液晶装置 5 5 1 2 と発光装置 5 5 1 3 とが嵌め込まれた照明装置を表示部として組み込めばよい。なお、図 1 4 において、液晶装置 5 5 1 2 には外部入力端子 5 5 1 5 が装着されており、発光装置 5 5 1 3 には、外部入力端子 5 5 1 6 が装着されている。

【0103】

図 1 3 (B) は、本発明を適用して作製した電話機であり、本体 5 5 5 2 には表示部 5

、アンテナ５５３等によって構成されている。本発明の発光素子を有する発光装置を表示部として組み込むことで電話機を完成できる。

【０１０４】

図１３（Ｃ）は、本発明を適用して作製したテレビ受像機であり、表示部５５３１、筐体５５３２、スピーカー５５３３などによって構成されている。本発明の発光素子を有する発光装置を表示部として組み込むことでテレビ受像機を完成できる。

【０１０５】

以上のように本発明の発光装置は、各種電子機器の表示部として用いるのに非常に適している。なお、電子機器は、本形態で述べたものに限定されるものではなく、ナビゲーション装置等、その他の電子機器であってもよい。

【０１０６】

（実施の形態６）

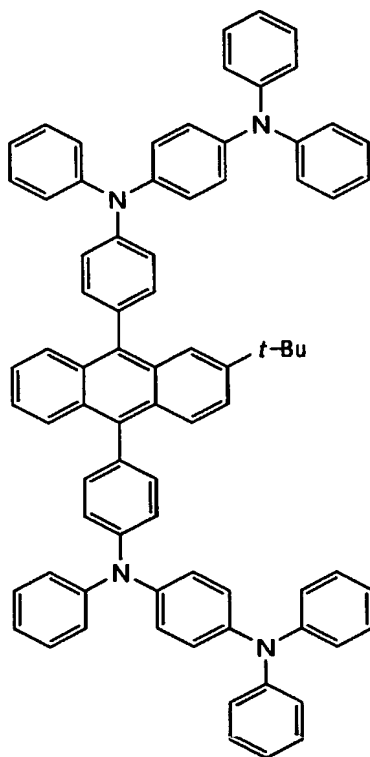
本発明の実施に用いるアントラセン誘導体について説明する。

【０１０７】

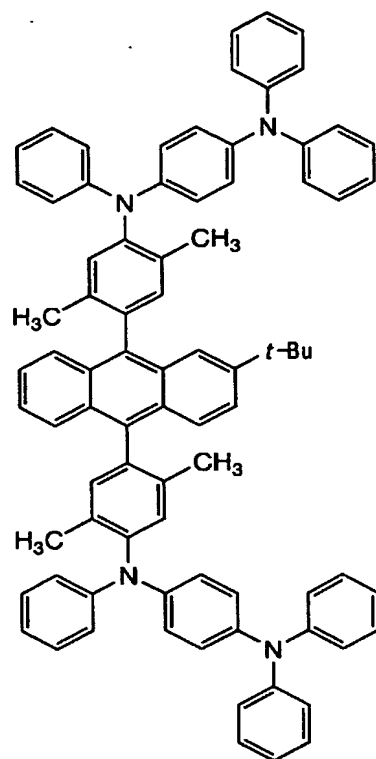
本発明の実施に用いるアントラセン誘導体として、構造式（３）～（６）で表されるアントラセン誘導体が挙げられる。

【０１０８】

【化０７】

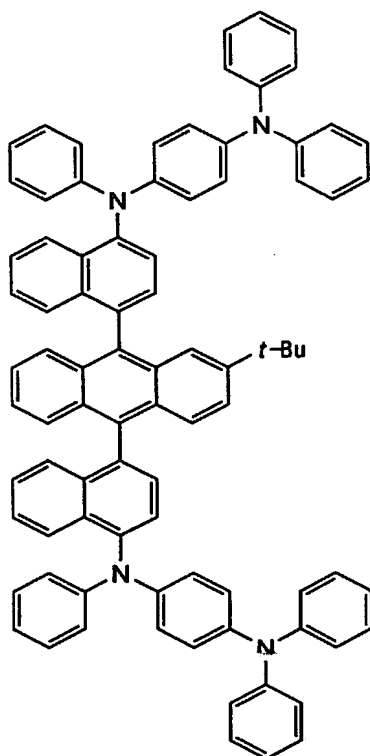


(3)

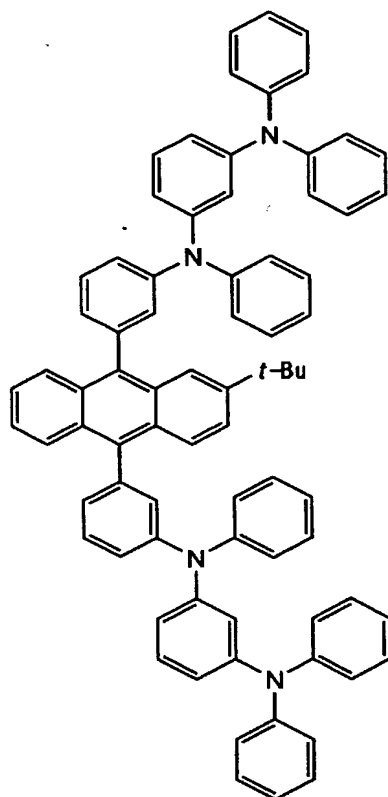


(4)

【化 0 9】



(5)



(6)

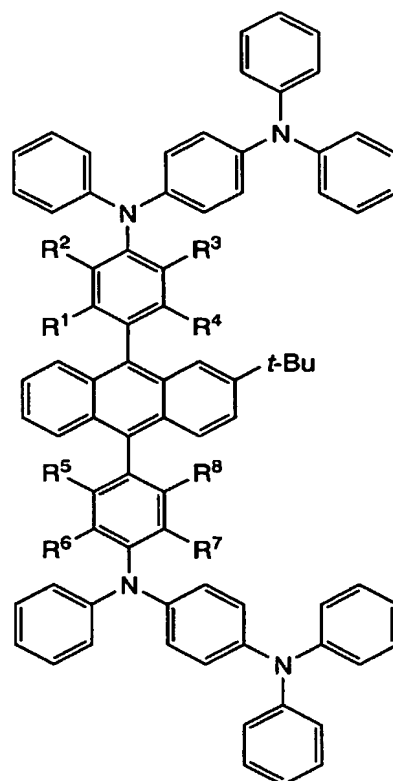
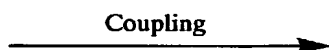
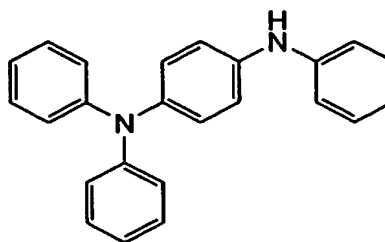
【 0 1 0 9 】

これらのアントラセン誘導体は、下記合成スキーム（a-1）、または合成スキーム（a-2）で合成することができる。

【 0 1 1 0 】



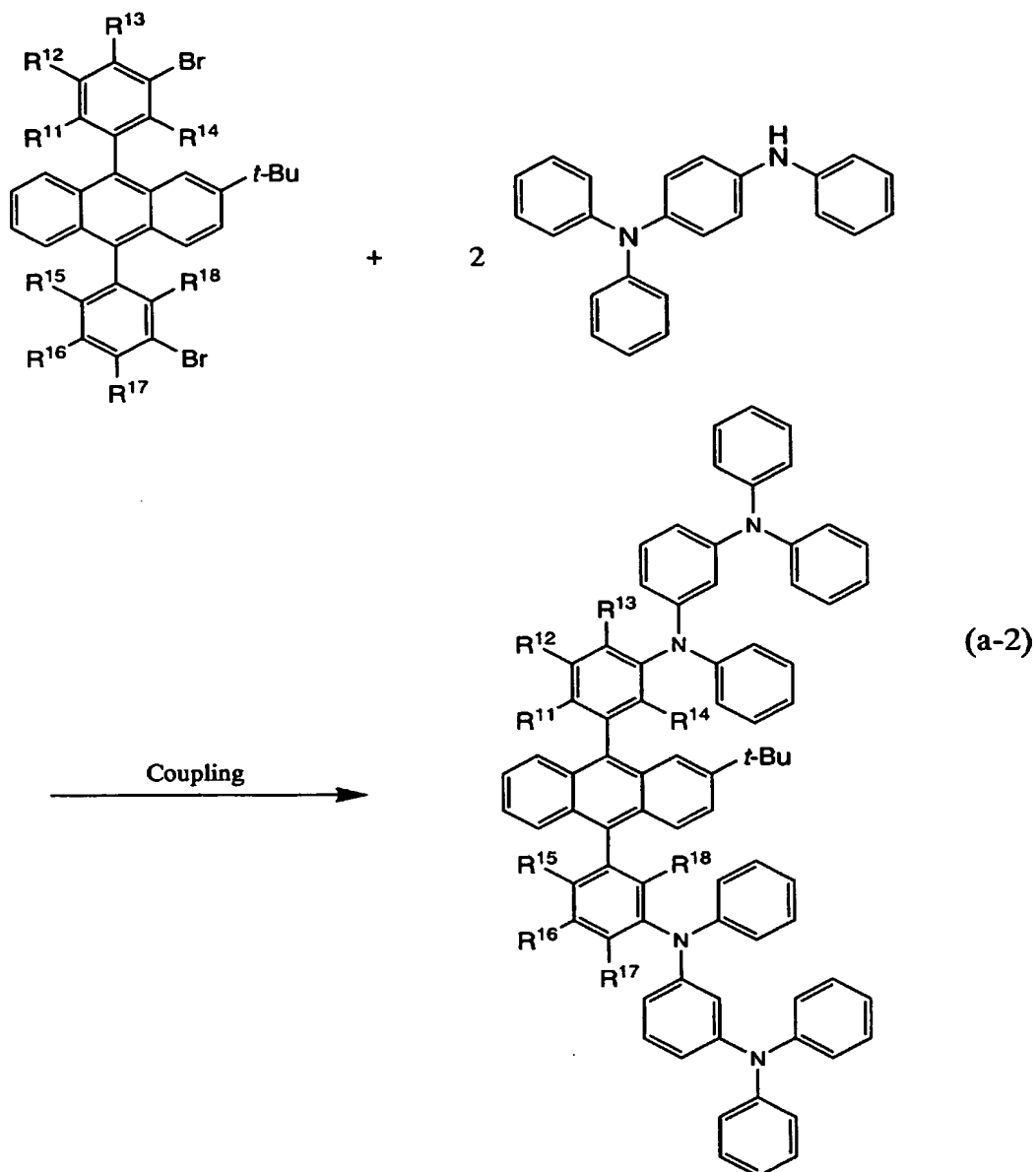
2



【 0 1 1 1 】

合成スキーム (a-1) において、 $R^1 \sim R^8$ は、それぞれ独立、または、 R^1 と R^2 、 R^3 と R^4 、 R^5 と R^6 、 R^7 と R^8 とがそれぞれ結合して芳香環を形成する。 $R^1 \sim R^8$ がそれぞれ独立であるとき、 $R^1 \sim R^8$ は、水素または炭素数 1 ～ 4 のアルキル基のいずれかを表す。なお、 R^1 と R^2 の結合と、 R^3 と R^4 の結合と、 R^5 と R^6 の結合と、 R^7 と R^8 の結合とは、それぞれ独立している。

【 0 1 1 2 】



【0113】

合成スキーム (a-2) において、R¹¹～R¹⁸は、それぞれ独立、または、R¹¹とR¹²、R¹²とR¹³、R¹⁵とR¹⁶、R¹⁶とR¹⁷とがそれぞれ結合して芳香環を形成する。R¹¹～R¹⁸がそれぞれ独立であるとき、R¹¹～R¹⁸は、水素または炭素数1～4のアルキル基のいずれかを表す。なお、R¹¹とR¹²の結合と、R¹²とR¹³の結合と、R¹⁵とR¹⁶の結合と、R¹⁶とR¹⁷の結合とは、それぞれ独立している。

【0114】

以上に説明したような本発明の実施に用いるアントラセン誘導体は、酸化反応の繰り返しに対し耐性を有する。

【実施例1】

【0115】

本発明の実施に用いるアントラセン誘導体の合成方法、及び酸化反応に対する耐性について調べた結果について説明する。

【0116】

[ステップ1]

9, 10-ビス(4-ブロモフェニル)-2-*tert*-ブチルアントラセンの合成方

広に示して説明する。

【0117】

窒素気流下、5.0 g の 1, 4-ジブロモベンゼンの乾燥エーテル溶液 (200 mL) に -78℃ において 1.58 mmol/L のブチリチウムヘキサン溶液 (13.4 mL) を滴下した。滴下終了後同温度にて 1 時間攪拌した。-78℃ にて 2-tert-ブチルアントラキノンの (2.80 g) の乾燥エーテル溶液 (40 mL) を滴下し、その後反応溶液をゆっくり室温まで昇温した。終夜室温で攪拌した後、水を加え、酢酸エチルで抽出した。有機層を飽和食塩水で洗浄、硫酸マグネシウムで乾燥、濾過、濃縮し、残渣をシリカゲルクロマトグラフィー (展開溶媒、ヘキサン-酢酸エチル) によって精製し、化合物を 5.5 g の重量で得た。

【0118】

得られた化合物を核磁気共鳴法 ($^1\text{H-NMR}$) によって測定したところ、9, 10-ビス (4-プロモフェニル) -2-tert-ブチル-9, 10-ジヒドロキシ-9, 10-ジヒドロアントラセンであることが確認できた。

【0119】

この化合物の $^1\text{H-NMR}$ を次に示す。

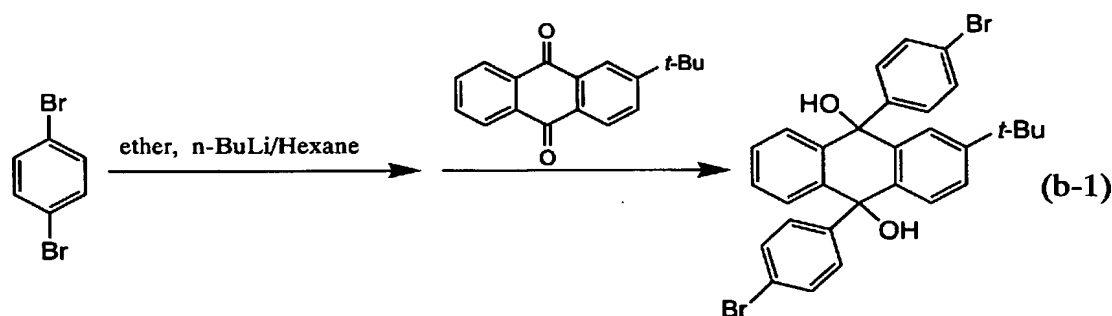
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) ; $\delta = 1.31$ (s, 9H)、2.81 (s, 1H)、2.86 (s, 1H)、6.82-6.86 (m, 4H)、7.13-7.16 (m, 4H)、7.36-7.43 (m, 3H)、7.53-7.70 (m, 4H)

【0120】

また、9, 10-ビス (4-プロモフェニル) -2-tert-ブチル-9, 10-ジヒドロキシ-9, 10-ジヒドロアントラセンの合成スキーム (b-1) を次に示す。

【0121】

【化13】



【0122】

大気下、上記のようにして合成した 9, 10-ビス (4-プロモフェニル) -2-tert-ブチル-9, 10-ジヒドロキシ-9, 10-ジヒドロアントラセンを 987 mg (1.55 mmol)、ヨウ化カリウムを 664 mg (4 mmol)、ホスフィン酸ナトリウム二水和物を 1.48 g (14 mmol)、氷酢酸 12 mL にて懸濁し、2 時間還流加熱攪拌した。室温まで冷ましたのち、生じた析出物を濾過し、メタノール約 50 mL で洗浄し、ろ物を得た。そしてろ物を乾燥させてクリーム色粉末の化合物 700 mg を得た。収率は 82% だった。この化合物を核磁気共鳴法 ($^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$) によって測定したところ、9, 10-ビス (4-プロモフェニル) -2-tert-ブチルアントラセンであることが確認できた。

【0123】

この化合物の $^1\text{H-NMR}$ と $^{13}\text{C-NMR}$ とを次に示す。

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) ; $\delta = 1.28$ (s, 9H)、7.25-7.37 (m, 6H)、7.44-7.48 (m, 1H)、7.56-7.65 (m, 4H)、7.71-7.76 (m, 4H)

$^{13}\text{C-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) ; $\delta = 30.8$ 、35.0、120.8、

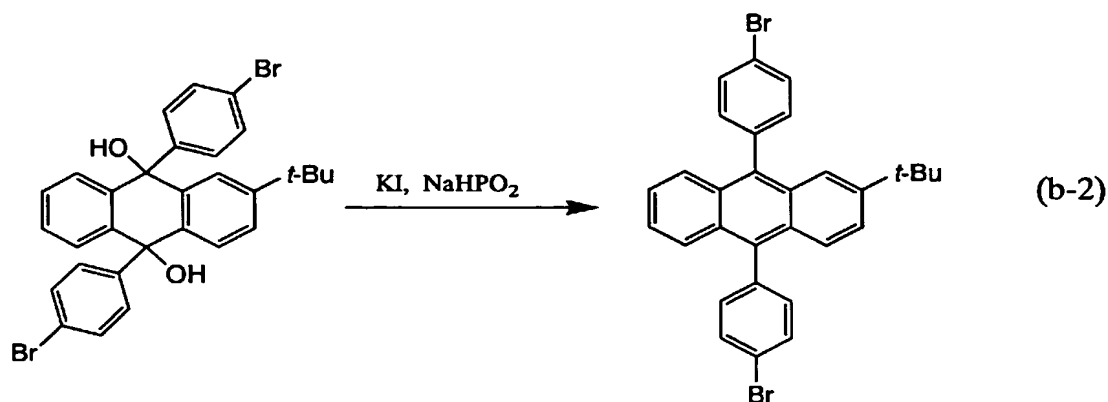
121.7、121.7、124.9、125.0、125.2、126.4、126.6、126.6、128.3、129.4、129.7、129.9、131.6、131.6、133.0、133.0、135.5、135.7、138.0、138.1、147.8

【0124】

また、9,10-ビス(4-ブロモフェニル)-2-tert-ブチルアントラセンの合成スキーム(b-2)を次に示す。

【0125】

【化14】



【0126】

【ステップ2】

N-(4-ジフェニルアミノフェニル)-N-フェニルアミンの合成方法について説明する。

【0127】

1000 ml エーレンマイヤーフラスコに、トリフェニルアミン 25.19 g (0.102 mol)、N-ブロモスクシンイミド 18.05 g (0.102 mol)、酢酸エチル 400 ml を入れ、空气中室温で一晩攪拌した。反応終了後、有機層を飽和炭酸ナトリウム水溶液で2回洗浄後、水層を酢酸エチルで2回抽出し、有機層とあわせて飽和食塩水で洗浄した。硫酸マグネシウムにより乾燥後、自然ろ過、濃縮し、得られた無色固体を酢酸エチル、ヘキサンにより再結晶したところ無色粉末状固体を 22.01 g、収率 66% で得た。核磁気共鳴法 ($^1\text{H-NMR}$) によって、この白色粉末状固体 4-ブロモトリフェニルアミンであることを確認した。核磁気共鳴法 (NMR) による測定結果を以下に示す。

【0128】

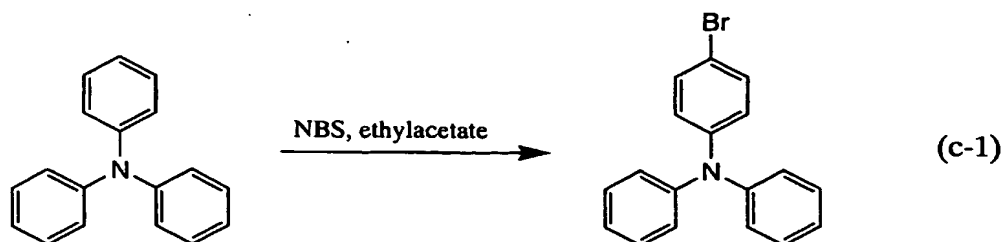
この化合物の $^1\text{H-NMR}$ を次に示す。

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ ppm: 7.32 (d, 2H, $J=8.7$ Hz), 7.29–7.23 (m, 4H), 7.08–7.00 (m, 6H), 6.94 (d, 2H, $J=8.7$ Hz)

【0129】

また、4-ブロモトリフェニルアミンの合成スキーム(c-1)を次に示す。

【0130】



【0131】

次に、500 ml 三口フラスコに、アセトアニリドを7.21 g (0.053 mol)、合成した4-ブロモトリフェニルアミンを17.32 g (0.053 mol)、ヨウ化銅(I)を2.05 g (0.011 mol)、リン酸三カリウムを22.00 g (0.103 mol) 入れ、系内を窒素気流下にした。ジオキサン150 ml、trans-1, 2-シクロヘキサジアミン1.3 mlを加え、40時間還流した。反応終了後、室温にさましてから系内の固体を吸引ろ過により除去した。ろ液を飽和炭酸水素ナトリウム水溶液で2回洗浄し、水層をクロロホルムで2回抽出し、有機層とあわせて飽和食塩水で洗浄した。硫酸マグネシウムにより乾燥後、自然ろ過、濃縮し、得られた無色固体をシリカゲルクロマトグラフィー（酢酸エチル：ヘキサン＝1：1）により精製したところ白色粉末状固体を12.00 g、収率59%で得た。核磁気共鳴法（ $^1\text{H-NMR}$ ）によって、この白色粉末状固体がN-(4-ジフェニルアミノフェニル)アセトアニリドであることを確認した。

【0132】

この化合物の $^1\text{H-NMR}$ を次に示す。

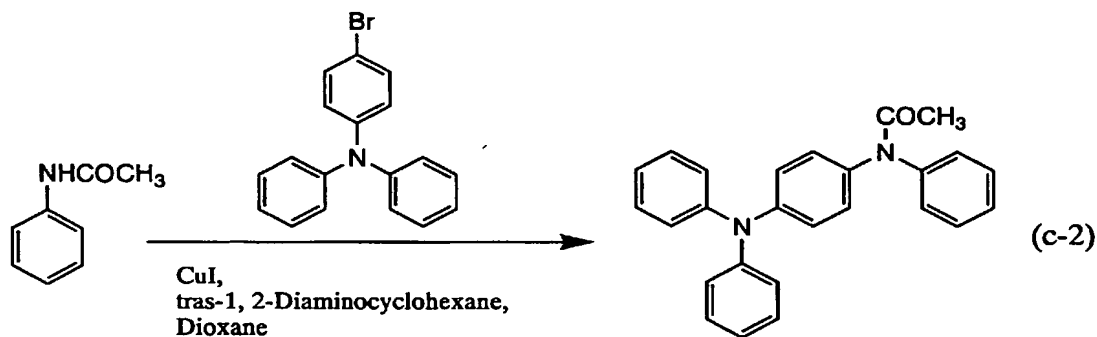
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ ppm: 7.36–7.23 (m, 9H), 7.12–7.03 (m, 10H), 2.07 (s, 3H)

【0133】

また、N-(4-ジフェニルアミノフェニル)アセトアニリドの合成スキーム(c-2)を次に示す。

【0134】

【化16】



【0135】

500 ml ナスフラスコに、合成したN-(4-ジフェニルアミノフェニル)アセトアニリドを20.00 g (0.053 mol)、40%水酸化ナトリウム水溶液を100 g、テトラヒドロフランを50 ml、エタノールを50 ml 入れ空気中で2時間還流した。反応終了後、室温にさましてから水酸化ナトリウム水溶液を除去した。有機層を水で2回洗浄し、水層をクロロホルムで2回抽出し、有機層とあわせて飽和食塩水で洗浄した。飽和硫酸マグネシウムにより乾燥後、自然ろ過、濃縮し、得られた無色固体を酢酸エチル、ヘキサンにより再結晶したところ無色粉末状固体を14.69 g、収率83%で得た。核磁気共鳴法（ $^1\text{H-NMR}$ ）によって、この白色粉末状固体がN-(4-ジフェニルアミノ

フェニル) -N-フェニルアミンであることを確認した。

【0136】

この化合物の $^1\text{H-NMR}$ を次に示す。

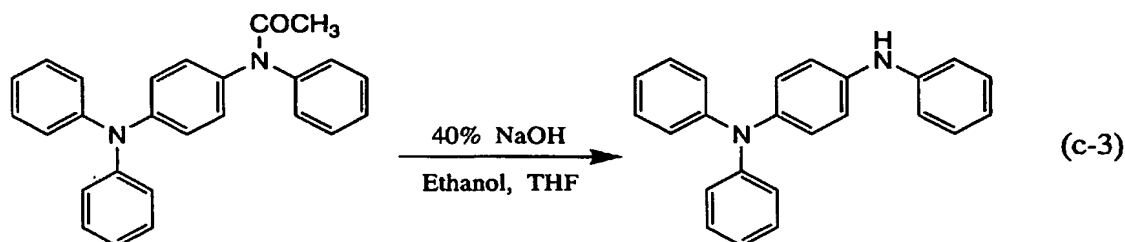
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ ppm: 7.30–7.20 (m, 5H), 7.08–6.87 (m, 14H), 5.61 (s, 1H)

【0137】

また、N-(4-ジフェニルアミノフェニル)-N-フェニルアミンの合成スキーム(c-3)を次に示す。

【0138】

【化17】



【0139】

【ステップ3】

構造式(6)で表される9, 10-ビス{4-[N-(4-ジフェニルアミノフェニル)-N-フェニルアミノ]フェニル}-2-tert-ブチルアントラセンの合成方法について説明する。

【0140】

200 ml 三口フラスコに、9, 10-ビス(4-ブロモフェニル)-2-tert-ブチルアントラセン 2.00 g (0.0037 mol)、(4-ジフェニルアミノ)フェニルアニリン 2.61 g (0.0078 mol)、ビスジベンジリデンアセトンパラジウム 428 mg (0.77 mmol)、tert-ブトキシナトリウム 2.00 g (0.021 mol)を入れ、系内を窒素気流下にした後、脱水トルエン 20 ml とトリ-tert-ブチルホスフィン 10%ヘキサン溶液 4.0 ml を加え、80℃で8時間攪拌した。反応終了後、反応溶液を室温まで冷まし、反応溶液を水で二回洗浄後、水層をクロロホルムで2回抽出し、有機層と合わせて飽和食塩水で洗浄後、硫酸マグネシウムで乾燥した。自然ろ過後濃縮し、得られた褐色オイル状物をシリカゲルクロマトグラフィー(ヘキサン：酢酸エチル=9：1)により精製した後、ジクロロメタン、ヘキサンにより再結晶したところ黄色粉末状固体を1.14 g 収率29%で得た(合成スキーム(c-1))。核磁気共鳴法($^1\text{H-NMR}$)によって、この黄色粉末状固体が9, 10-ビス{4-[N-(4-ジフェニルアミノフェニル)-N-フェニルアミノ]フェニル}-2-tert-ブチルアントラセン(略称：DPABPA)であることを確認した。

【0141】

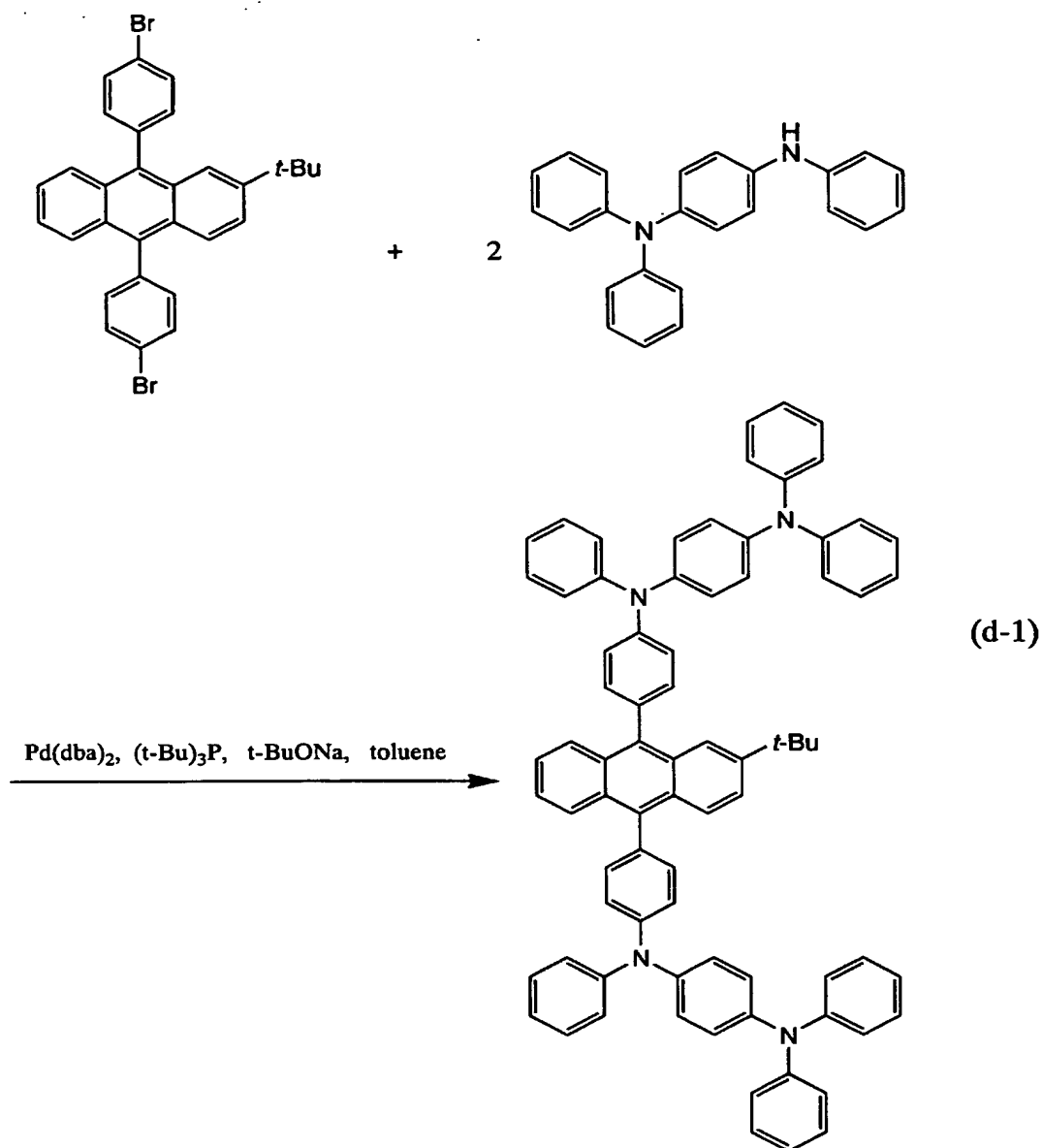
この化合物の $^1\text{H-NMR}$ は次のようであった。

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ ppm: 7.89–7.81 (m, 2H), 7.78 (d, 1H, $J=9.3 \text{ Hz}$), 7.66 (d, 2H, $J=1.8 \text{ Hz}$), 7.48 (d, d, 1H, $J=9.3 \text{ Hz}$), 7.38–7.24 (m, 25H), 7.17–7.13 (m, 12H), 7.08–6.98 (m, 10H), 1.30 (s, 9H)

【0142】

また、DPABPAの合成スキーム(d-1)を次に示す。

【0143】



【0144】

次に、サイクリックボルタンメトリ（CV）により、DPABPAが酸化に対して安定かどうかを調べた。なお測定には、ピー・エー・エス製、型番：ALSモデル600A電気化学アナライザーを用いた。

【0145】

CV測定において、支持電解質としては過塩素酸テトラ-n-ブチルアンモニウム（ $\text{n-Bu}_4\text{NClO}_4$ ）を、溶媒としてはジメチルホルムアミド（DMF）をそれぞれ用いた。また、作用電極としてはPt電極を、補助電極としてはPt電極を、基準電極としては Ag/Ag^+ 電極をそれぞれ用いた。CV測定のスキャン速度は 0.025 V/s に設定し、 Ag/Ag^+ 電極に対する作用電極の電位を0から0.4 Vまで変化させる走査と、0.4 Vから0 Vまで戻す走査とを1サイクルとした一連の操作を500サイクル行った。

【0146】

結果を図15に示す。なお、図15において横軸は、 Ag/Ag^+ 電極に対する電位（V）を、縦軸は電流値（A）を表している。図15から、酸化電位は0.24 V（vs. Ag/Ag^+ 電極）であることがわかる。また、500サイクルもの操作を繰り返して

いるにもかかわらず、図13のシリコン表面のピーク位置やピーク強度にはほとんど変化が現れない。このことから、本発明のDPABPAは酸化に対して極めて安定であることがわかった。

【図面の簡単な説明】

【0147】

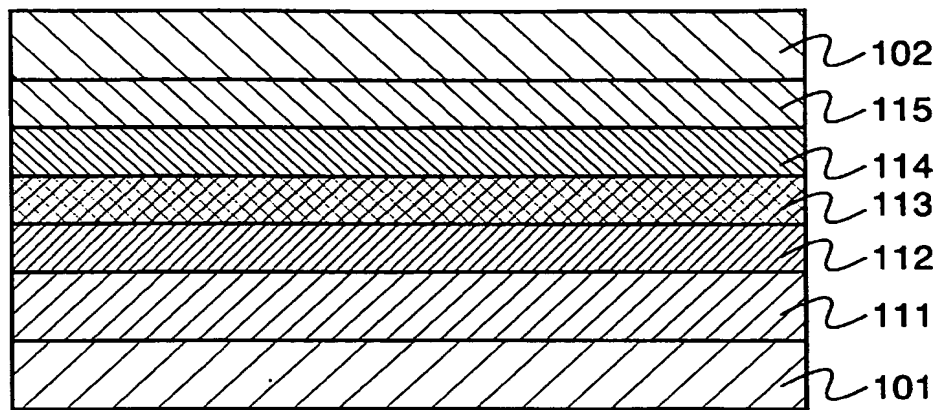
- 【図1】 本発明の発光素子の一態様について説明する図。
- 【図2】 本発明の発光素子の一態様について説明する図。
- 【図3】 本発明の発光素子の一態様について説明する図。
- 【図4】 本発明の発光素子の一態様について説明する図。
- 【図5】 本発明の発光素子の一態様について説明する図。
- 【図6】 本発明の発光素子の一態様について説明する図。
- 【図7】 本発明の発光装置の一態様について説明する上面図。
- 【図8】 本発明の発光装置に設けられた画素を駆動する為の回路の一態様について説明する図。
- 【図9】 本発明の発光装置に含まれる画素部の一態様について説明する図。
- 【図10】 本発明の発光装置に含まれる画素を駆動するための駆動方法について説明するフレーム図。
- 【図11】 本発明の発光装置の断面の一態様について説明する図。
- 【図12】 本発明の発光装置の一態様について説明する図。
- 【図13】 本発明を適用した電子機器の一態様について説明する図。
- 【図14】 本発明を適用した照明装置について説明する図。
- 【図15】 本発明の実施に用いることのできるアントラセン誘導体についてCV測定したときの測定結果を表す図。

【符号の説明】

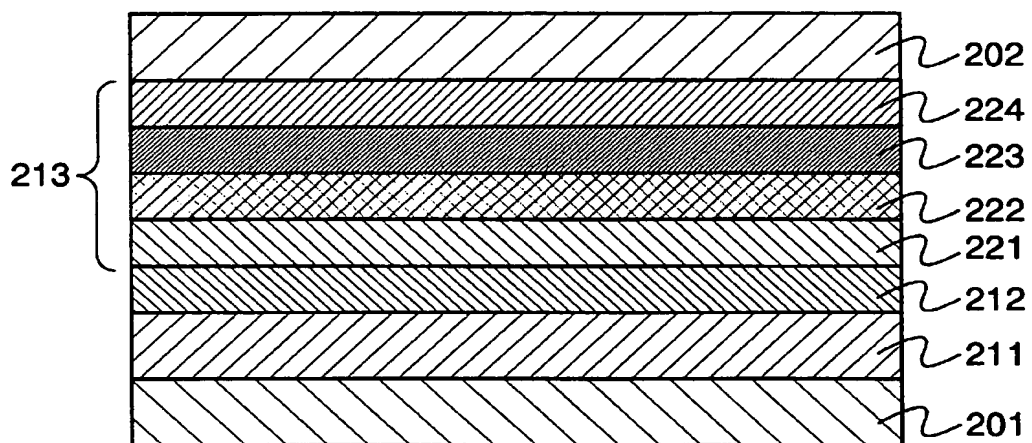
【0148】

101	第1の電極
102	第2の電極
111	正孔発生層
112	正孔輸送層
113	発光層
114	電子輸送層
115	電子発生層
116	電子注入層
117	正孔阻止層
201	第1の電極
202	第2の電極
211	第1の層
212	第2の層
213	第3の層
221	電子輸送層
222	発光層
223	正孔輸送層
224	正孔発生層
225	正孔注入層
226	正孔阻止層

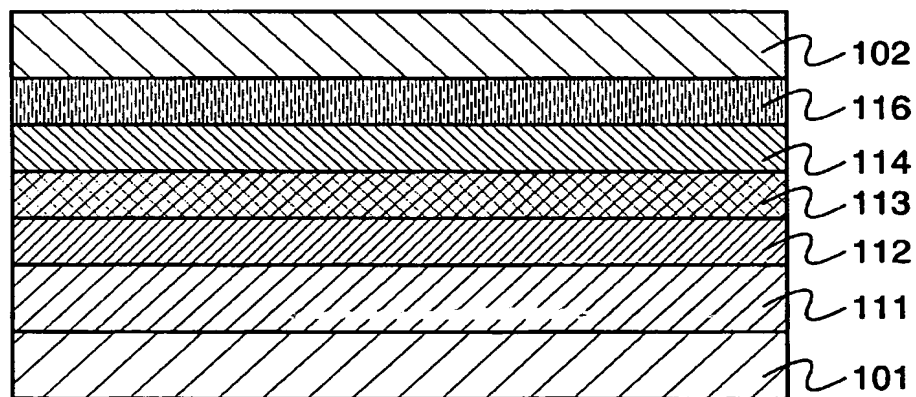
【 図 . 1 】

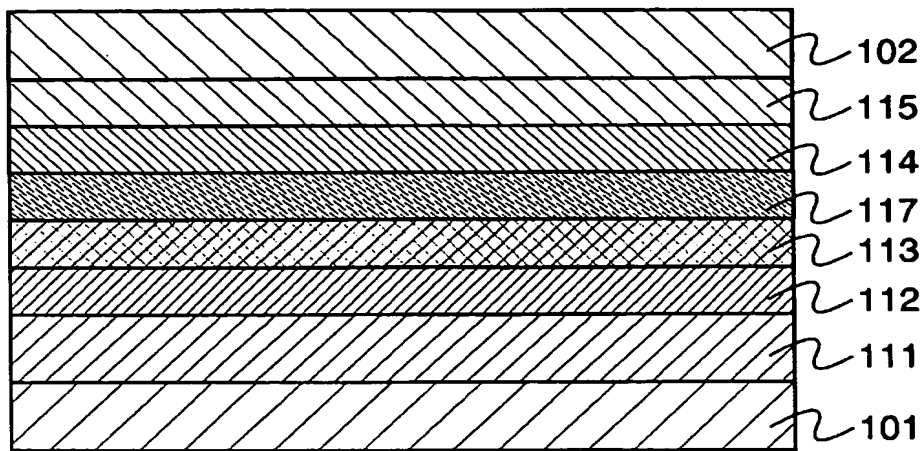


【 図 2 】

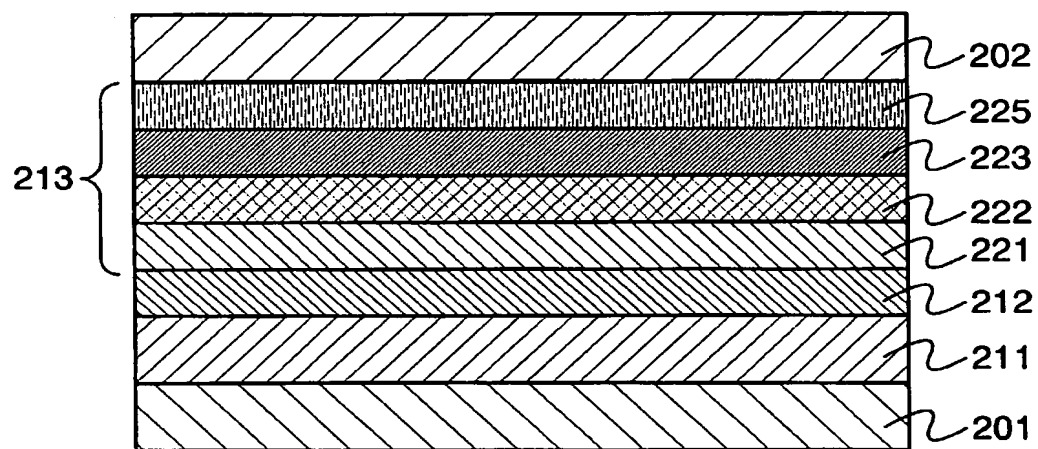


【 図 3 】

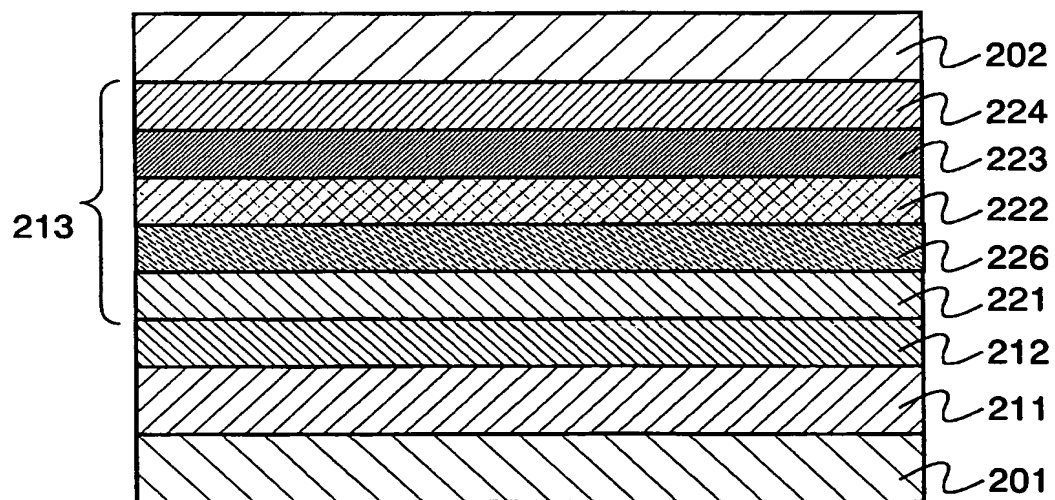


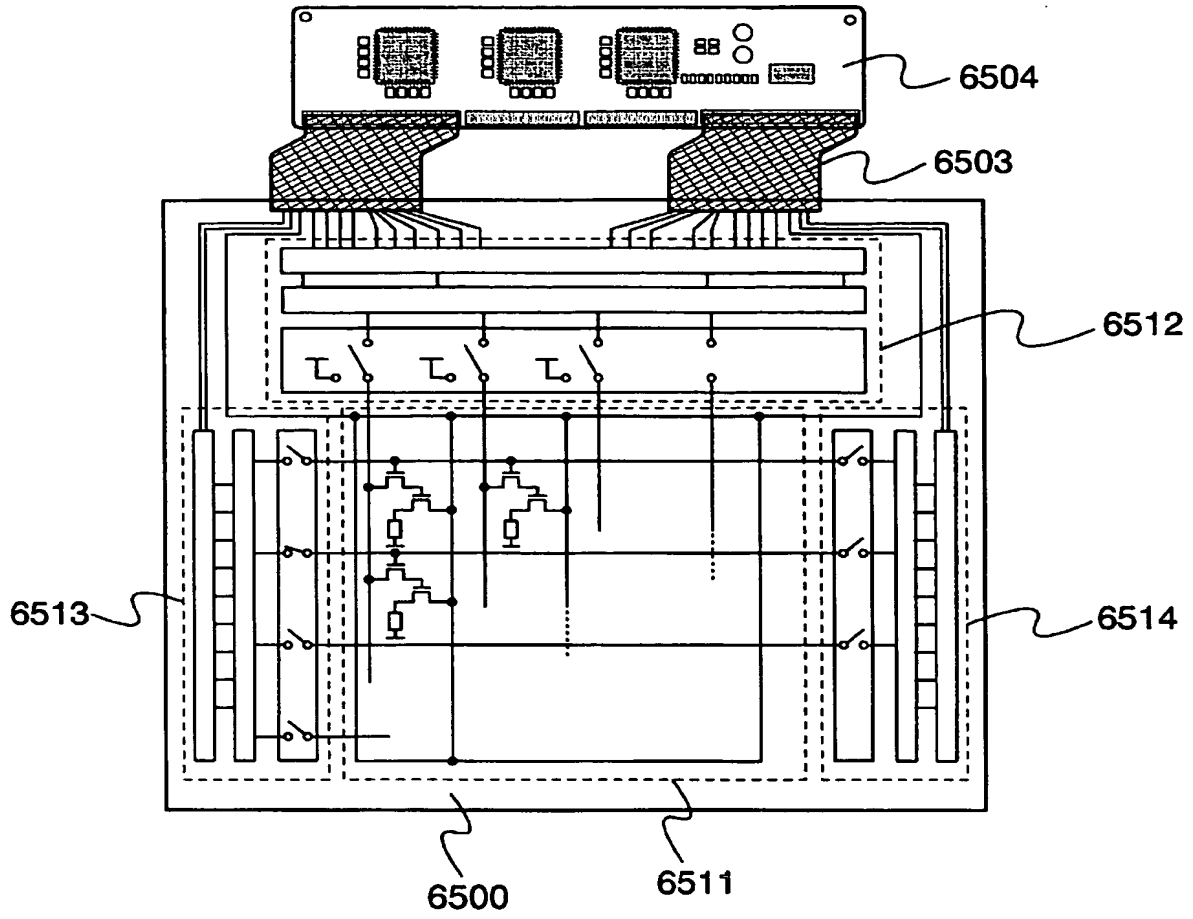


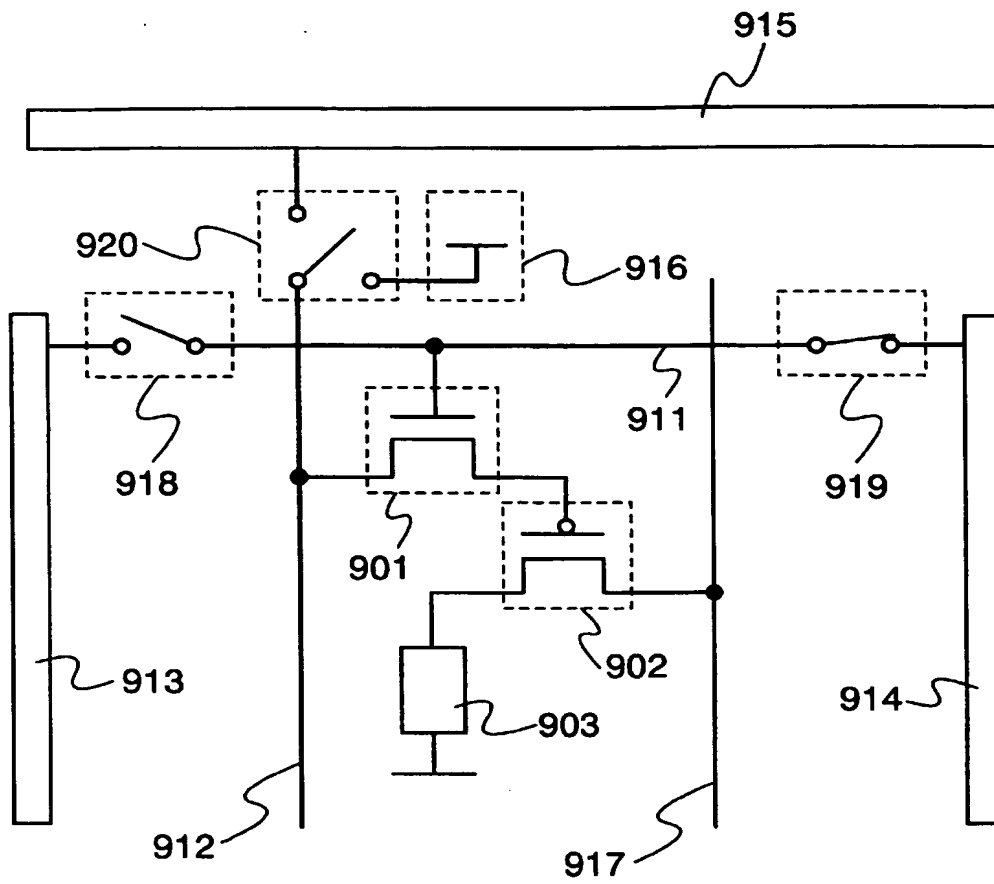
【圖 5】

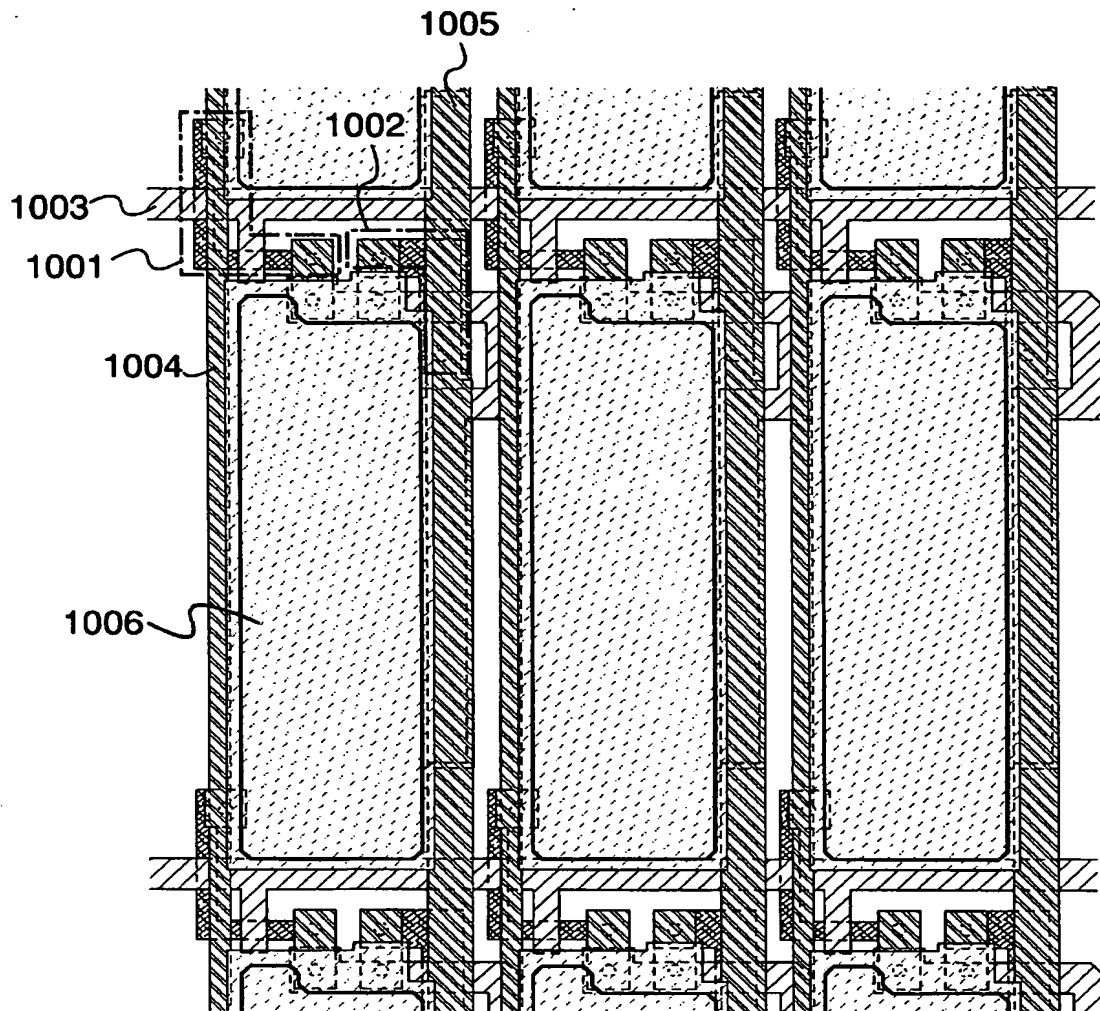


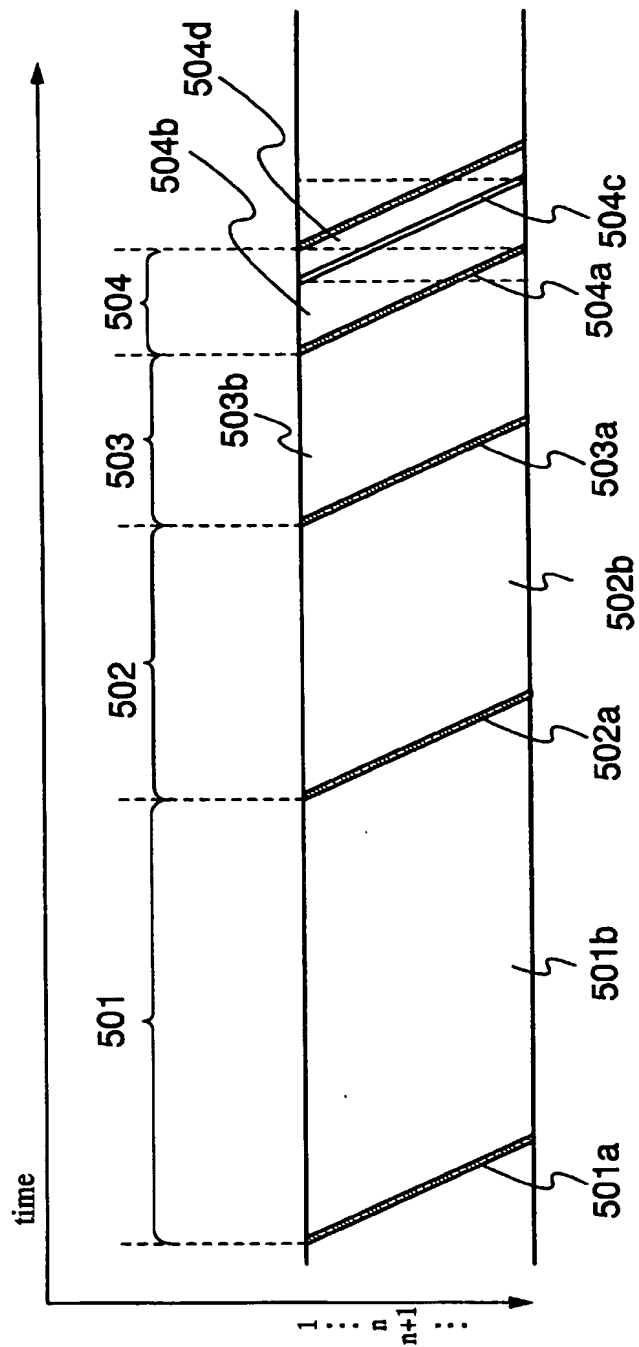
【圖 6】

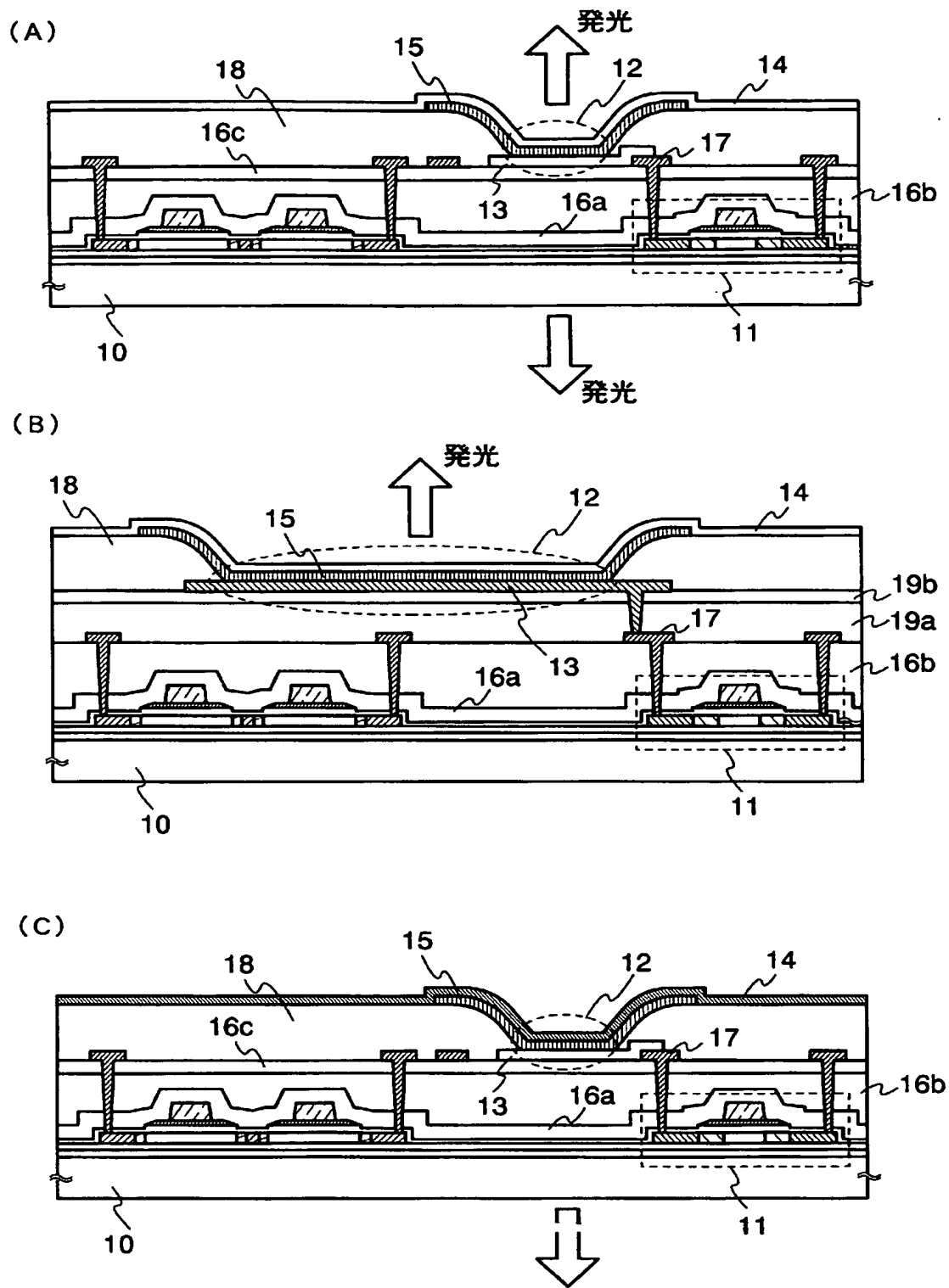


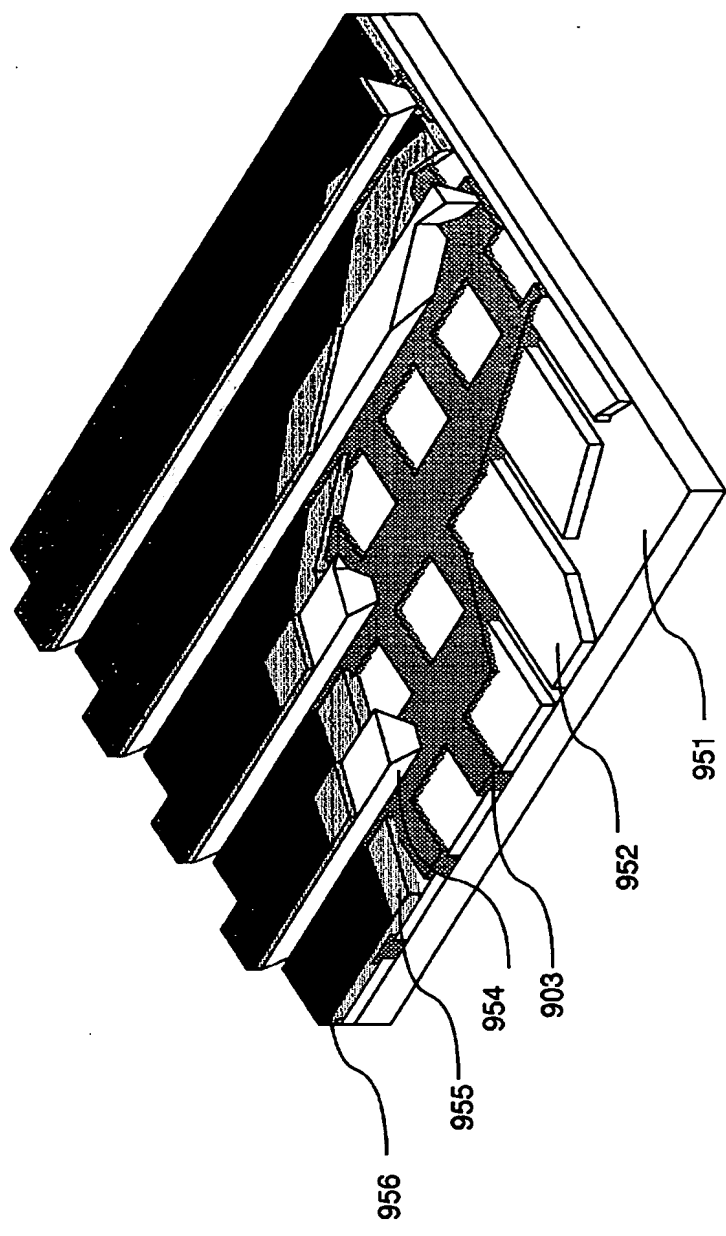




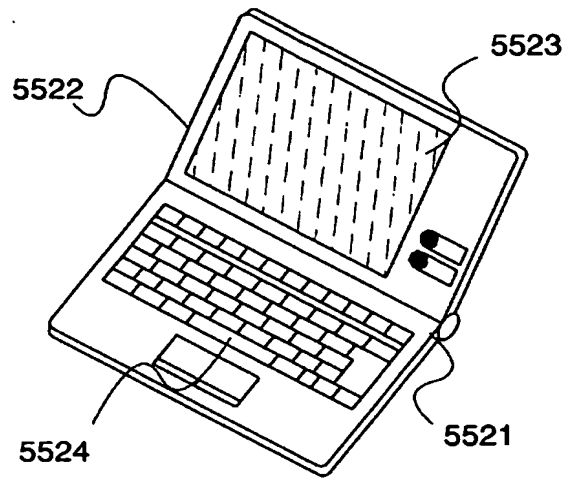




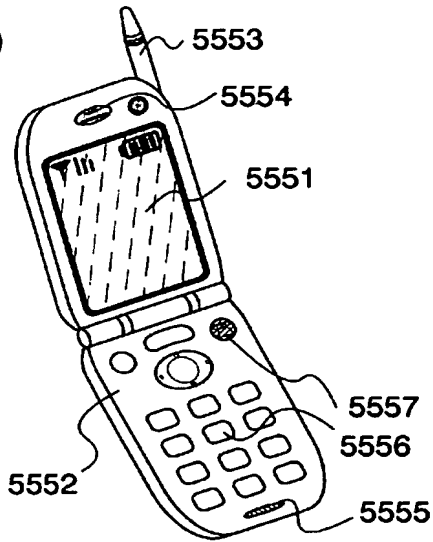




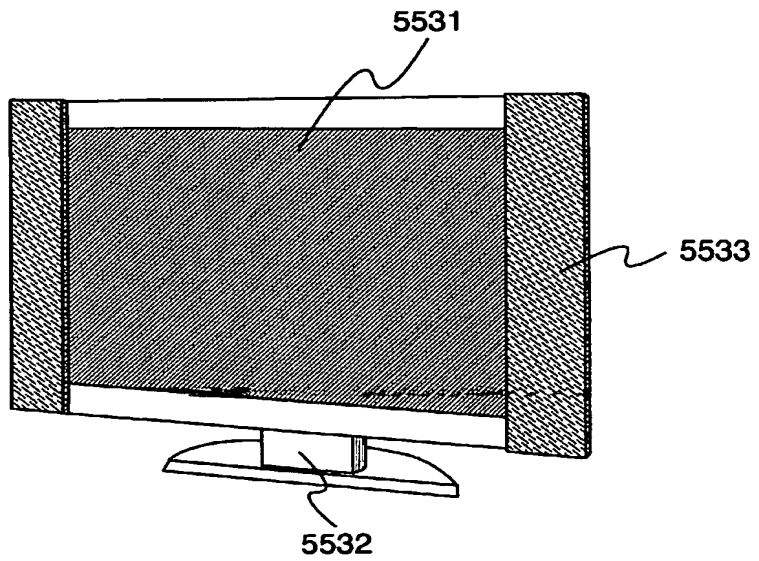
(A)

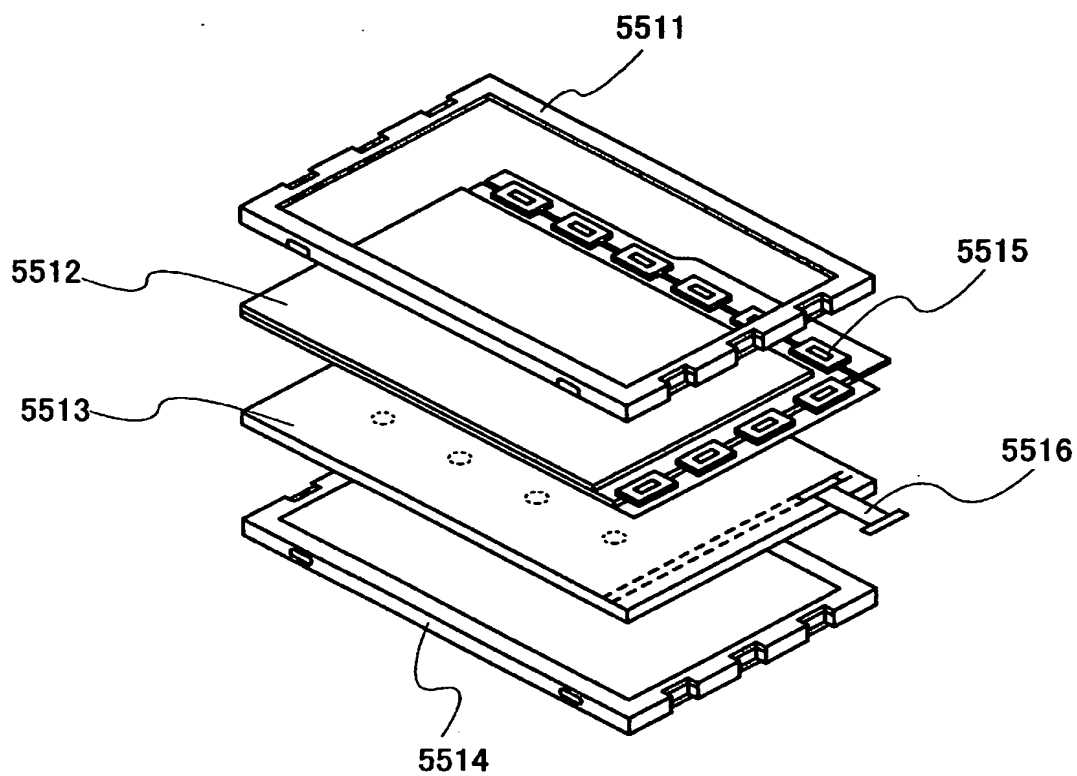


(B)

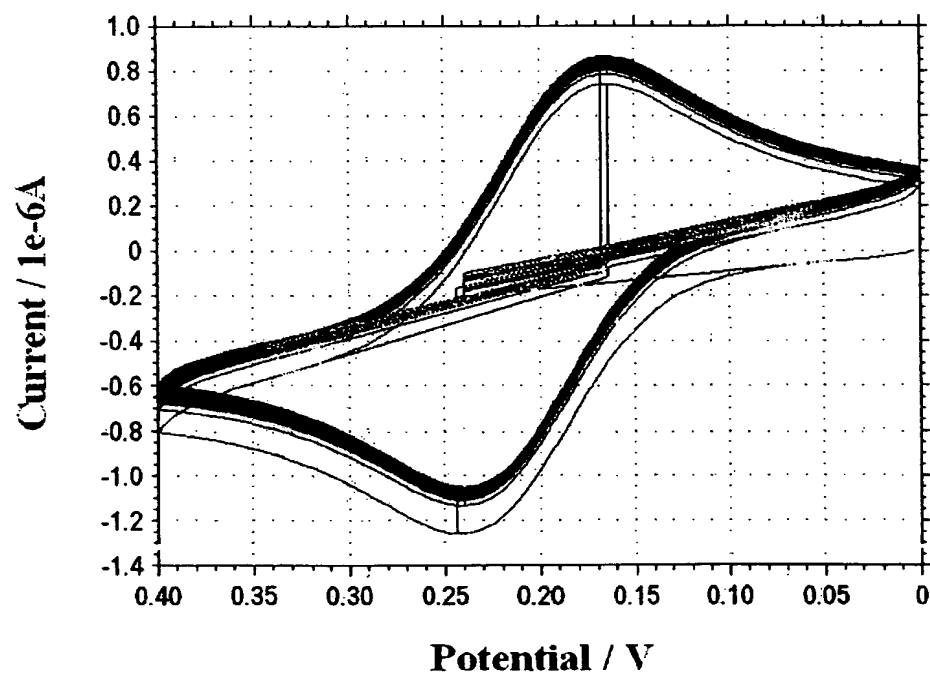


(C)





【 図 1 5 】

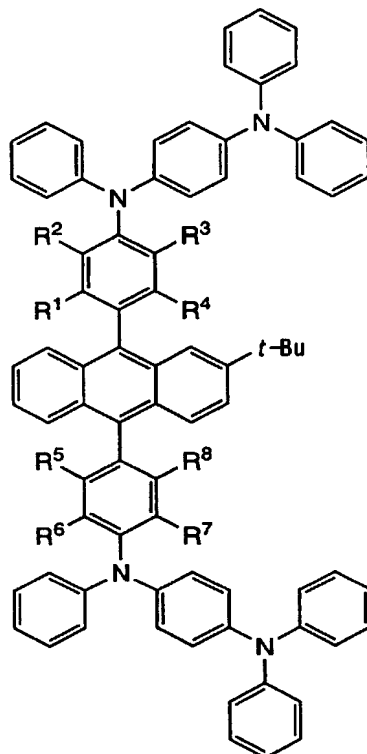


【要約】

【課題】 本発明は、化合物の酸化及び結晶化に起因した動作不良を低減できる発光素子を提供することを課題とする。

【解決手段】 本発明の発光素子の一は、第1の電極と第2の電極との間に正孔を発生する層を有する。正孔を発生する層は、一般式(1)で表されるアントラセン誘導体と、金属酸化物とを含む。一般式(1)において $R^1 \sim R^8$ は、それぞれ独立、または、 R^1 と R^2 、 R^3 と R^4 、 R^5 と R^6 、 R^7 と R^8 がそれぞれ結合して芳香環を形成する。 $R^1 \sim R^8$ がそれぞれ独立であるとき、 $R^1 \sim R^8$ は、水素または炭素数1～4のアルキル基のいずれかを表す。なお、 R^1 と R^2 の結合と、 R^3 と R^4 の結合と、 R^5 と R^6 の結合と、 R^7 と R^8 の結合とは、それぞれ独立している。

【化1】



(1)

【選択図】 図1

0 0 0 1 5 3 8 7 8

19900817

新規登録

神奈川県厚木市長谷398番地
株式会社半導体エネルギー研究所

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP2005/021933

International filing date: 22 November 2005 (22.11.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-342717
Filing date: 26 November 2004 (26.11.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 03 January 2006 (03.01.2006)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning Operations and is not part of the Official Record.

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.